THÈSES

PRÉSENTÉES

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Daniel CHEMLA

THÈSE : Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des cristaux à structure tétraédrique.

Soutenues le 18 mars 1972 devant la Commission composée de :

Président : M. Hubert CURRIEN

Examinateurs : MM. Jacques DUCUING
Maurice FRANÇON
Jean JERPHAGNON

THÈSES

PRÉSENTÉES

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Daniel CHEMLA

THÈSE : Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des cristaux à structure tétraédrique.

Soutenues le 18 mars 1972 devant la Commission composée de :

Président : M. Hubert CURRIEN

Examinateurs : MM. Jacques DUCUING
Maurice FRANÇON
Jean JERPHAGNON

UNIV.
LEIDEN
NED.

Extrait ANNALES DES TÉLÉCOMMUNICATIONS, tome 27, N°s 7-8
juillet-août 1972

PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES LINÉAIRES ET NON LINÉAIRES DES CRISTAUX A STRUCTURE TÉTRAÉDRIQUE

par

Daniel CHEMLA

Docteur ès Sciences Physiques *

AVANT-PROPOS

Afin de pouvoir être utilisés dans des dispositifs paramétriques tels que les sources cohérentes accordables, les convertisseurs de fréquence, etc., les cristaux non linéaires doivent satisfaire à de nombreuses et sévères conditions. En effet, un *bon cristal non linéaire* doit être non centrosymétrique et avoir un large domaine de transparence ; ses indices de réfraction doivent être tels qu'il soit possible de réaliser l'accord de phase ; enfin, sa susceptibilité non linéaire doit être élevée.

Les travaux que nous présentons s'inscrivent dans le cadre général des recherches de nouveaux matériaux non linéaires entreprises aux laboratoires du Groupement Physique Electronique et Composants du Centre National d'Etudes des Télécommunications.

Notre étude se décompose en trois parties, dans lesquelles sont successivement décrites l'analyse des expériences ; les méthodes de mesures, ainsi que les résultats expérimentaux ; enfin l'analyse et l'interprétation théorique des résultats obtenus.

Dans la pratique, les méthodes les plus aisées de mesure des susceptibilités du deuxième ordre sont les expériences de génération de second harmonique. Une exploitation correcte des résultats suppose une connaissance exacte des phénomènes dont le cristal est le siège. Dans le premier chapitre de la première partie, nous présentons une analyse détaillée dans des situations correspondant à des configurations de plus en plus générales de la génération de second harmonique dans les cristaux non linéaires. Cette analyse permet d'exprimer l'intensité harmonique rayonnée par le cristal, sous une forme assez condensée pour choisir en fonction des caractéristiques du matériau le type d'expérience le mieux adapté à la mesure et d'en exploiter les résultats de manière rapide et correcte.

Afin de pouvoir couvrir dans nos études un spectre de fréquences allant de l'infrarouge moyen au visible, nous avons dû réaliser deux dispositifs expérimentaux qui sont décrits rapidement au deuxième chapitre.

Dans la seconde partie, nous présentons les résultats expérimentaux concernant les composés tétraédriques. Le premier chapitre est consacré à l'étude des halogénures cuivreux. Ces cristaux, dont les caractéristiques sont très intéressantes sont malheureusement isotropes au point de vue optique. Mais ils peuvent présenter une biréfringence artificielle induite, soit par effet électro-optique linéaire, soit par effet photo-élastique.

Leurs propriétés diélectriques linéaires et non linéaires sont étudiées du point de vue expérimental et les possibilités de réaliser l'accord de phase par une biréfringence artificielle sont discutées.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons pour la première fois une nouvelle famille de cristaux offrant de vastes possibilités d'application. Il s'agit des composés ternaires à structure chalcopyrite. L'un des membres de cette famille, le thiogallate d'argent $AgGaS_2$, est étudié expérimentalement. Son intérêt potentiel dans la réalisation de dispositifs paramétriques dans le proche infrarouge est discuté.

Finalement, dans la dernière partie, nous proposons une analyse théorique des propriétés diélectriques des composés à structure tétraédrique. Cette étude repose sur la décomposition d'un cristal en liaisons que nous exprimons dans le formalisme des additions de composantes sphériques des parties irréductibles des tenseurs de « polarisabilité ». Ce formalisme nouveau permet très simplement d'étendre la théorie de Phillips des composés binaires et le modèle de Levine qui en découle, aux composés plus complexes à coordination tétraédrique. L'accord entre cette théorie et les mesures d'indices de réfraction et de susceptibilités non linéaires des composés ternaires est excellent. Le formalisme permet également d'expliquer la biréfringence des cristaux à structure chalcopyrite et de la prévoir dans le cas des composés de la famille II-IV-V_2. Nous finissons par une évaluation assez précise des caractéristiques linéaires et non linéaires de quelque trente cristaux définissant ainsi les possibilités d'utilisation pratique de ces matériaux.

* Ingénieur contractuel au CNET, groupement PHYSIQUE ÉLECTRONIQUE ET COMPOSANTS au groupe Optique non linéaire.

PREMIÈRE PARTIE

GÉNÉRATION DE SECOND HARMONIQUE DES ONDES LUMINEUSES DANS LES CRISTAUX NON LINÉAIRES

Résumé. — *Dans cet article, l'auteur développe une étude détaillée des expériences de génération de second harmonique. Dans cette analyse sont pris en considération le diamètre fini du faisceau laser focalisé et la géométrie de l'échantillon. Il a également tenu compte des conditions aux limites sur les deux faces de l'échantillon et du fait que le cristal peut être absorbant ou biréfringent. Deux types d'expériences complémentaires peuvent être distinguées suivant les caractéristiques du matériau : la rotation d'une lame à face parallèle ; la translation d'un échantillon prismatique. Les deux dispositifs réalisés sont également décrits.*

Plan. — • *Notations.* • I : ***Analyse des expériences de génération de second harmonique*** I.1. *Expression du champ harmonique dans le cadre de l'approximation paramétrique ;* I.2. *Conditions aux limites d'un dioptre vide-matériau non linéaire ;* I.3. *Conditions aux limites d'un dioptre matériau non-linéaire-vide ;* I.4. *Génération d'harmonique dans un prisme de matériau non linéaire transparent ;* I.5. *Approximations et résultats numériques ;* I.6. *Matéqriux absorbants ;* I.7. *Matériaux biréfringents.* • II : ***Dispositifs expérimentaux*** II.1. *Mesure des propriétés non linéaires dans l'infrarouge moyen ;* II.2. *Mesures des propriétés non linéaires dans le visible et le proche infrarouge ;* II.3. *Principes des mesures et matériaux de référence.* • *Bibliographie* (27 réf.). • *Annexes.*

Chapitre premier

ANALYSE DES EXPÉRIENCES DE GÉNÉRATION DE SECOND HARMONIQUE

INTRODUCTION

Si les susceptibilités du deuxième ordre interviennent dans un grand nombre de phénomènes, puisqu'elles décrivent les premiers effets non linéaires dans le domaine optique, seules les études de génération de second harmonique donnent en pratique un moyen de les déterminer. Le principe des expériences de génération de second harmonique est très simple (Fig. 1). Un échantillon de matériau non linéaire

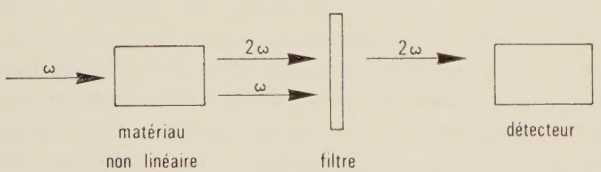


Fig. 1. — Principe des expériences de génération de second harmonique.

soumis à un rayonnement de pulsation ω, émet une lumière de pulsation 2 ω ; il suffit de séparer l'harmonique du fondamental pour étudier le processus.

Les premiers, Bloembergen et Pershan [1] ont analysé les effets produits par une onde plane d'extension infinie tombant sur un demi-espace de matériau non linéaire, séparé du vide par un dioptre plan. Il ressort de leurs travaux que le module du vecteur de Poynting de l'onde harmonique créée dans le matériau à une distance z du dioptre est :

$$|S_{2\omega}| = K d_{\text{eff}}^2 |E_\omega|^2 \frac{\sin^2(\pi z/2l_c)}{(\pi/2l_c)^2} .$$

Dans cette formule, d_{eff} est la valeur efficace de la susceptibilité non linéaire (liée au tenseur d d'ordre 3 et à l'orientation relative des axes cristallins et du vecteur de polarisation de l'onde fondamentale $\vec{E}_\omega$). $l_c = \lambda/4\,(n_{2\omega} - n_\omega)$ est la longeur de cohérence.

La situation idéale étudiée par Bloembergen et Pershan leur permit d'énoncer les principales lois régissant le processus de génération de second harmonique. Pour décrire la structure fine des résultats d'une expérience réelle, il faut particulariser les hypothèses afin de tenir compte de la nature effective des systèmes en interaction.

Ainsi, Boyd, Kleinman *et al.* [2, 3, 4], Bjorkholm [5, 6] et François et Siegman [7] ont dû, pour expliquer certaines de leurs expériences, tenir compte de la structure du faisceau fondamental et ont développé un formalisme des interactions non linéaires des faisceaux gaussiens focalisés (représentant bien un faisceau laser dans le mode TEM_{00}). Ils ont cependant supposé leurs échantillons immergés dans un liquide de même indice pour ne pas avoir à tenir compte des conditions aux limites.

Plus récemment, Jerphagnon et Kurtz [8], à l'occasion d'expériences très précises sur des matériaux importants qui servent généralement d'étalons pour les mesures comparatives, ont étudié les effets non linéaires dans une lame à faces parallèles d'extension infinie, plongée dans le vide et soumise à un rayonnement d'une onde plane en tenant compte des conditions aux limites, sur les deux faces de l'échantillon. Cette analyse s'est révélée absolument nécessaire à l'exploitation correcte de leurs expériences.

Dans l'étude des propriétés non linéaires de certains cristaux dans l'infrarouge moyen, nous avons dû utiliser des géométries différentes de celles analysées par ces différents auteurs. Les résultats expérimentaux se sont révélés en désaccord avec ces analyses, et nous avons dû, afin d'interpréter correctement les expériences, considérer la génération d'harmonique dans des configurations plus générales que celles envisagées jusqu'alors.

Dans ce chapitre, nous analysons la génération de second harmonique dans un diélectrique non linéaire limité par deux dioptres plans pouvant avoir un angle dièdre non nul. Pour tenir compte de l'extension finie des faisceaux laser, nous supposerons que, du moins dans la région d'interaction, ceux-ci peuvent être représentés par un pinceau d'ondes planes parallèles de diamètre constant (les justifications de cette hypothèse sont données en annexe A-1). Nous traiterons en détail le cas particulièrement simple où le diélectrique est transparent aux fréquences fondamentales et harmoniques, où il ne présente pas d'activité optique et où l'onde harmonique créée a la même polarisation que l'onde fondamentale. Nous étendrons ensuite nos résultats à des configurations plus complexes. Le but recherché est d'obtenir des formules simples donnant l'intensité de rayonnement à la fréquence harmonique émise par le diélectrique non linéaire en fonction des caractéristiques du cristal et du faisceau fondamental. Ce résultat acquis, nous pouvons définir en fonction de ces paramètres le type d'expérience le plus adapté à la mesure des susceptibilités non linéaires d'un matériau donné.

Rencontrant souvent la séquence *vide-diélectrique-vide*, nous faisons pour distinguer la région où l'on considère la variable X la convention suivante :

vide,	diélectrique,	vide
X	X'	X'' .

I. EXPRESSION DU CHAMP HARMONIQUE DANS LE CADRE DE L'APPROXIMATION PARAMÉTRIQUE

Nous considérerons dans ce qui suit des matériaux diélectriques non linéaires et non magnétiques ($\mu = 1$). Dans un tel matériau soumis aux champs variables dans l'espace et le temps $\vec{E}'_\omega(\vec{r}, t)$ et $\vec{E}'_{2\omega}(\vec{r}, t)$ de pulsation respective ω et 2ω, apparaissent des ondes forcées de polarisation dont les expressions sont, dans l'approximation dipolaire électrique :

$$\vec{P}^{NLS}_{2\omega} = pP_{2\omega} = d(2\omega = \omega + \omega) = \vec{E}'_\omega(\vec{r}, t) \otimes \vec{E}'_\omega(\vec{r}, t),$$

(I.1)

$$\vec{P}^{NLS}_{\omega} = qP_{\omega} = d(\omega = 2\omega - \omega) = \vec{E}'_{2\omega}(\vec{r}, t) \otimes \vec{E}'^{*}_{\omega}(\vec{r}, t).$$

La notation P^{NLS} rappelle que cette polarisation joue le rôle de Source Non Linéaire. Ces ondes de polarisation produisent dans le milieu un couplage des deux champs qui sont alors solutions d'un système d'équations de Maxwell couplées :

$$(I.2)\quad \nabla \times \nabla \times \vec{E}'_\Omega(\vec{r}, t) + \frac{\varepsilon_\Omega}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{E}'_\Omega(r, t) = -\frac{4\pi}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{P}^{NLS}_\Omega,$$

avec :

$$\Omega = \omega \quad \text{ou} \quad 2\omega .$$

L'un des problèmes fondamentaux de l'optique non linéaire est de déterminer les solutions de ce système, compte tenu des différentes contraintes possibles (essentiellement les conditions aux limites).

Dans un cas particulier, très important en pratique, il est possible de trouver une méthode simple pour résoudre ce système. A cause de l'extrême petitesse des susceptibilités non linéaires, on peut négliger le terme de polarisation non linéaire de l'équation de l'onde fondamentale et considérer qu'elle se propage librement dans le matériau : c'est l'approximation paramétrique. Le terme de polarisation non linéaire de l'équation de l'onde harmonique est alors parfaitement déterminé. La solution la plus générale de l'équation (I.2) pour la pulsation 2ω est la somme de la solution générale de l'équation sans deuxième membre et d'une solution particulière de l'équation avec deuxième membre.

Lorsque l'onde excitatrice à la pulsation ω est une onde plane :

$$\vec{E}'_\omega(\vec{r}, t) = e' E' \exp(\mathbf{i}\Phi'_\omega),$$

où nous avons posé :

e' = vecteur unitaire de polarisation,

E' = module du champ, $\Phi'_\omega = \vec{k}'\vec{r} - \omega t = n_\omega \frac{\omega}{c} s'\vec{r} - \omega t$,

s' = vecteur unitaire dans la direction du vecteur d'onde.

La relation (I.1) montre que la polarisation à la pulsation 2ω est une onde plane de phase :

$$2\Phi'_\omega = 2\vec{k}'\vec{r} - 2\omega t .$$

La solution générale de l'équation de Maxwell de l'onde harmonique peut se mettre sous la forme :

$$(I.3)\quad \vec{E}'_{2\omega}(\vec{r}, t) = \left(\sum_l e'_l E'_l \exp(\mathbf{i}\vec{k}'_l\vec{r}) + e'_f E'_f \exp(\mathbf{i}\vec{k}'_f\vec{r}) \right) \exp(-2\mathbf{i}\omega t),$$

où les indices l et f permettent de distinguer les ondes libres solutions de l'équation sans deuxième membre, de l'onde forcée solution de l'équation inhomogène. Bloembergen et Pershan [1] et Pershan [8] ont donné l'expression de l'onde inhomogène dans le cas des matériaux isotropes. Dans le cas le plus général où le tenseur de permittivité du matériau $\varepsilon_{2\omega}$ n'est pas multiple de l'unité, la solution particulière de l'équation (I.2) s'écrit :

$$(I.4)\quad e_f E_f = -4\pi P_{2\omega}\left(\eta^{-1} p - \frac{n^2_\omega s' \eta^{-1} p}{1 + n^2_\omega s' \eta^{-1} s'} \eta^{-1} s' \right)$$

où le tenseur η est défini par :

$$\eta = \varepsilon_{2\omega} - n^2_\omega I .$$

La démonstration de cet important résultat est donnée en annexe A 2.

Nous considérons des échantillons de matériaux transparents aux fréquences ω et 2ω ne présentant pas d'activité optique et tels que la polarisation non

linéaire soit parallèle au champ électrique fondamental. On peut par exemple réaliser cette dernière condition en choisissant des matériaux de symétrie ponctuelle $\bar{4}3m$, les échantillons étant taillés de manière à ce qu'un axe 111 soit dans le plan du premier dioptre et orienté parallèlement au vecteur champ électrique de l'onde fondamentale (Fig. 2).

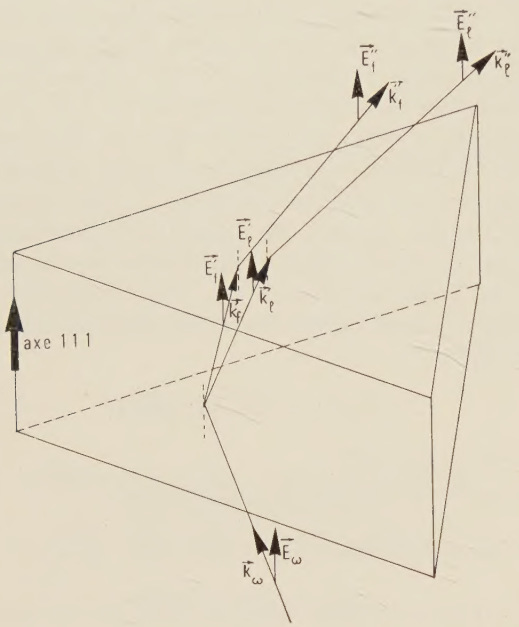


FIG. 2. — Polarisation des champs fondamentaux et harmoniques dans le cristal.

Soit d_{eff} le coefficient non linéaire efficace, alors :

$$\text{(I.5)} \quad \vec{k}'_\omega \, p = 0 \quad , \quad (s \perp p) \quad , \quad P_{2\omega} = d_{\text{eff}} \left| \vec{E}'_\omega \right|^2 ,$$

$$\text{(I.6)} \quad e'_f = p \quad , \quad E'_f = 4\pi \frac{d_{\text{eff}}}{n_\omega^2 - n_{2\omega}^2} \left| \vec{E}'_\omega \right|^2 .$$

Lors de la traversée de l'échantillon, l'onde fondamentale rencontre deux dioptres plans : le premier, à l'entrée dans le cristal, du type « vide — matériau non linéaire », le second, du type « matériau non linéaire — vide ».

Les conditions aux limites imposées aux ondes lors de la traversée des différents dioptres sont de deux types.

a) Conditions aux limites relatives aux vecteurs d'onde : pour qu'une condition écrite en un point d'un dioptre sur une variable dont la phase est $\Phi = \vec{k}\,\vec{r} - \omega t$ soit valable en tout point d'un dioptre, il faut que toutes les ondes arrivant sur le dioptre aient même composante tangentielle du vecteur d'onde :

$$\vec{k}_T = \text{Cte} .$$

Cette condition permet de déterminer les directions possibles de propagation pour les ondes réfléchie et réfractée à la surface du dioptre. En optique linéaire, elle implique les lois de Descartes. En optique non linéaire, elle détermine les vecteurs de propagation des ondes planes apparaissant dans l'équation (I.3).

b) Conditions aux limites relatives aux composantes tangentielles des champs :

$$\vec{E}_T = \text{Cte} \quad , \quad \vec{H}_T = \text{Cte} .$$

Ces conditions impliquent l'existence des ondes réfléchie et réfractée dont elles déterminent les amplitudes ; en optique linéaire, elles induisent les lois de Fresnel.

II. CONDITIONS AUX LIMITES D'UN DIOPTRE « VIDE-MATÉRIAU NON LINÉAIRE »

Le fait qu'à chaque instant $\vec{E}_T$ et $\vec{H}_T$ soient continus à la traversée de ce dioptre implique que les conditions aux limites doivent être satisfaites séparément pour les deux fréquences (voir figure 3).

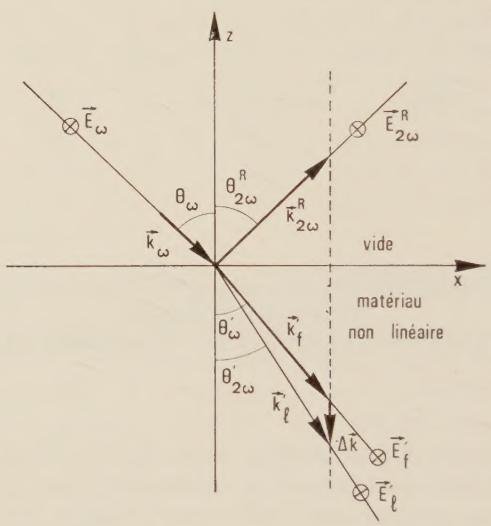


FIG. 3. — Définition des ondes transmises et réfléchies sur le dioptre vide-matériau non linéaire.

II.1. Onde fondamentale.

a) La condition sur les vecteurs d'onde conduit aux lois de Descartes :

$$\theta_\omega^R = -\theta_\omega \quad , \quad \sin\theta_\omega = n_\omega \sin\theta'_\omega .$$

b) La condition sur les composantes tangentielles des champs pour un vecteur champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence conformément à l'orientation choisie (Fig. 2 et 3) conduit aux lois de Fresnel :

$$E'_\omega = t_\omega E_\omega \quad , \quad E_\omega^R = r_\omega E_\omega ,$$

$$\text{(I.7)} \quad t_\omega = \frac{2\cos\theta_\omega}{\cos\theta_\omega + n_\omega \cos\theta'_\omega} \quad , \quad r_\omega = \frac{\cos\theta_\omega - n_\omega \cos\theta'_\omega}{\cos\theta_\omega + n_\omega \cos\theta'_\omega} .$$

II.2. Onde harmonique.

Nous avons vu que dans l'approximation des petits transferts d'énergie, le rayonnement à la fréquence 2 ω dans le milieu non linéaire est représenté par la somme d'une onde forcée et d'ondes libres. L'onde forcée est parfaitement définie en polarisation, module et phase, par la connaissance de l'onde fondamentale et des propriétés linéaires et non linéaires du matériau. D'après la condition aux limites relative aux vecteurs d'onde, seules les ondes planes ayant même k_T que l'onde fondamentale incidente peuvent se propager soit dans le vide, soit dans le milieu non linéaire. Pour respecter le principe de causalité, on ne retient qu'une onde se propageant dans le sens des z décroissants dans le matériau (Fig. 3).

Les conditions aux limites sur les composantes tangentielles des champs définissent la polarisation et l'amplitude de ces deux ondes. Chacune d'elles est définie par les deux composantes de son champ électrique. Les conditions aux limites s'expriment par quatre équations linéaires scalaires de ces composantes de champ électrique. Le problème des conditions aux limites est ainsi résolu par l'existence d'une onde libre dans le matériau et aussi d'une onde harmonique *réfléchie*, onde qui est créée dans une épaisseur de l'ordre de quelques longueurs d'onde qui constitue ce qu'on appelle physiquement *la surface du diélectrique*.

Dans la disposition que nous avons choisie (voir figure 3), toutes les ondes se propagent dans le plan d'incidence défini par l'onde fondamentale à l'extérieur, et ont même polarisation, perpendiculaire au plan d'incidence. Le champ à la pulsation 2 ω est alors donné par :

$$\text{(I.9)} \quad \vec{E}'_{2\omega} = e'_1 E'_1 \exp(\mathbf{i}\vec{k}'_1 \vec{r}) + e'_f E'_f \exp(\mathbf{i}\vec{k}'_f \vec{r}),$$

à l'intérieur du matériau et par :

$$\text{(I.10)} \quad \vec{E}^{R}_{2\omega} = e_R E^{R}_{2\omega} \exp(\mathbf{i}\vec{k}_R \vec{r})$$

dans le vide. Les directions de ces ondes sont définies par :

(I.11)

$$\sin\theta'_\omega = \frac{1}{n_\omega}\sin\theta_\omega, \quad \sin\theta'_{2\omega} = \frac{1}{n_{2\omega}}\sin\theta_\omega, \quad \theta^{R}_{2\omega} = -\theta_\omega,$$

$$\text{(I.12)} \quad |\vec{k}'_f| = n_\omega \frac{2\omega}{c}, \quad |\vec{k}'_1| = n_{2\omega}\frac{2\omega}{c}, \quad |k^{R}_{2\omega}| = \frac{2\omega}{c}.$$

Notons dès à présent un point fondamental sur lequel nous reviendrons très souvent : *la différence des vecteurs d'onde des ondes pénétrant dans le diélectrique est portée par la normale au dioptre vide-matériau non linéaire.*

$$\text{(I.13)} \quad \vec{\Delta k} = \vec{k}'_1 - \vec{k}'_f \quad \text{est parallèle à l'axe } 0z.$$

Finalement, l'expression des diverses amplitudes est :

$$\text{(I.14)} \quad \begin{cases} E'_1 = A_1 E'_f = -\dfrac{\cos\theta_\omega + n_\omega \cos\theta'_\omega}{\cos\theta_\omega + n_{2\omega}\cos\theta'_{2\omega}} E'_f, \\ E^{R}_{2\omega} = A_R E'_f = \dfrac{n_{2\omega}\cos\theta'_{2\omega} - n_\omega \cos\theta'_\omega}{n_{2\omega}\cos\theta'_{2\omega} + \cos\theta_\omega} E'_f. \end{cases}$$

Soit, en tenant compte de (I.6) :

$$\text{(I.15)} \quad \vec{E}'_{2\omega} = y\, 4\pi \frac{d_{\text{eff}}\, t^2_\omega |\vec{E}_\omega|^2}{n^2_\omega - n^2_{2\omega}} \left(\exp(\mathbf{i}\vec{k}'_f \vec{r}) - \frac{\cos\theta_\omega + n_\omega \cos\theta'_\omega}{\cos\theta_\omega + n_{2\omega}\cos\theta'_{2\omega}} \exp(\mathbf{i}\vec{k}_1 \vec{r}) \right).$$

Nous pouvons dès à présent étendre nos résultats au cas de l'accord de phase, c'est-à-dire lorsque l'on réalise la condition $n_\omega = n_{2\omega}$. Nous pouvons exprimer le champ harmonique réfléchi et le champ harmonique dans le matériau sous la forme :

$$\text{(I.16)} \quad \vec{E}'_{2\omega} = \vec{E}'_1 + \vec{E}'_f = y\, 4\pi\, d_{\text{eff}} \frac{t^2_\omega |E_\omega|^2}{n_\omega + n_{2\omega}} \times \frac{1 + A_1 \exp\left(\mathbf{i}\frac{2\omega}{c}(n_{2\omega} s'_1 - n_\omega s'_f)\vec{r}\right)}{n_\omega - n_{2\omega}} \exp\left(\mathbf{i}\frac{2\omega}{c} n_\omega s'_f \vec{r}\right)$$

$$\vec{E}^{R}_{2\omega} = y\, 4\pi\, d_{\text{eff}} \frac{t^2_\omega |E_\omega|^2}{n_\omega + n_{2\omega}} \frac{A_R \exp\left(\mathbf{i}\frac{2\omega}{c} s_R \vec{r}\right)}{n_\omega - n_{2\omega}}.$$

Posons :

$$n_{2\omega} - n_\omega = \delta n, \quad r = Xx + Yy + Zz.$$

En développant au premier ordre en δn A_1, A_R et $\exp\left(\mathbf{i}\frac{2\omega}{c}(n_{2\omega} s'_1 - n_\omega s'_f)\vec{r}\right)$ on trouve :

$$A_1 \approx -1 + \frac{\delta n}{\cos\theta'_\omega (\cos\theta_\omega + n_\omega \cos\theta'_\omega)},$$

$$A_R \approx \frac{\delta n}{\cos\theta'_\omega (\cos\theta_\omega + n_\omega \cos\theta'_\omega)},$$

$$\exp\left(\mathbf{i}\frac{2\omega}{c}(n_{2\omega} s'_1 - n_\omega s'_f)\vec{r}\right) \approx 1 + \mathbf{i}\frac{4\pi}{\lambda_\omega} z \frac{\delta n}{\cos\theta'_\omega}.$$

L'accord de phase est obtenu lorsque δn tend vers zéro, les champs harmoniques ont des limites finies.

$$\text{(I.17)} \quad \vec{E}'_{2\omega} = -y\, 4\pi\, d_{\text{eff}} \frac{t^2_\omega |E_\omega|^2}{2 n_\omega \cos\theta'_\omega} \times \left(\frac{1}{\cos\theta + n_\omega \cos\theta'_\omega} - \mathbf{i}\frac{4\pi}{\lambda_\omega} z\right) \exp\left(\mathbf{i}\frac{2\omega}{c} n_\omega s'_f \vec{r}\right),$$

$$\text{(I.18)} \quad \vec{E}^{R}_{\omega} = -y\, 4\pi\, d_{\text{eff}} \frac{t^2_\omega |E_\omega|^2}{2 n_\omega \cos\theta'_\omega} \times \frac{1}{\cos\theta + n_\omega \cos\theta'_\omega} \exp\left(\mathbf{i}\frac{2\omega}{c} s_R \vec{r}\right).$$

Dans le matériau le champ harmonique est la somme de deux termes. Le premier, égal en amplitude au champ réfléchi, traduit les effets de surface. Le second, linéairement croissant, est prépondérant dès que la profondeur dépasse quelques longueurs d'onde.

Il correspond à l'onde amplifiée pour laquelle la théorie exacte [9] prévoit une variation en th z, soit pour les petits transferts d'énergie (l'approximation qui est la nôtre), une croissance linéaire avec la profondeur.

III. CONDITIONS AUX LIMITES D'UN DIOPTRE « MATÉRIAU NON LINÉAIRE-VIDE »

Sur le dioptre matériau non linéaire-vide, il faut également écrire les conditions aux limites indépendamment pour les fréquences ω et 2ω. A la fréquence 2ω, les conditions aux limites seront automatiquement vérifiées pour le champ total $\vec{E}'_{2\omega}$ si elles sont satisfaites séparément pour chacune de ses composantes : l'onde libre $\vec{E}'_1$ et l'onde forcée $\vec{E}'_f$. De plus, le fait d'écrire séparément les conditions aux limites pour ces deux composantes permet de préserver la validité du traitement dans les cas particuliers où l'une des ondes peut disparaître, par exemple par une absorption préférentielle (voir deuxième partie), ou encore dans le cas où par simple séparation géométrique due à des directions de propagation légèrement différentes, les faisceaux libre et forcé se disjoignent. Le comportement, très différent de ces deux ondes au passage matériau non linéaire-matériau linéaire, a été démontré expérimentalement par Bloembergen *et al.* [10] qui ont étudié les phénomènes de réfraction limite à la sortie d'un cristal non linéaire.

Dans les paragraphes qui suivent, nous désignerons par φ' les angles d'incidence sur le deuxième dioptre ; ils sont liés aux angles θ' correspondants et à l'angle dièdre des deux dioptres par $S = \varphi' + \theta'$. Les phases de toutes les ondes qui apparaissent sont déterminées par celle de l'onde fondamentale incidente. Comme origine 0, on a pris un point du premier dioptre ; pour tenir compte dans les calculs ultérieurs des différences de phase entre les différentes ondes, l'écriture des conditions aux limites en un point M du deuxième dioptre doit nécessairement faire apparaître le terme de phase de chaque onde.

III.1. Conditions aux limites pour l'onde libre.

Cette onde suit les lois classiques de l'optique : à la traversée du dioptre, elle crée une onde réfléchie dans le diélectrique et une onde réfractée dans le vide (Fig. 4) : $\vec{E}'_1$ donne naissance à $\vec{E}'^{R}_1$ et à $\vec{E}''_1$. Les lois de Descartes s'écrivent :

(I.19)

$$\vec{E}'^{R}_1 \begin{cases} \varphi'^{R}_{2\omega} = -\varphi'_{2\omega}, \\ |\vec{k}'^{R}_1| = n_{2\omega}\dfrac{2\omega}{c}, \end{cases} \qquad \vec{E}''_1 \begin{cases} \sin\varphi''_{2\omega} = n_{2\omega}\sin\varphi_{2\omega}, \\ |\vec{k}''_1| = \dfrac{2\omega}{c}. \end{cases}$$

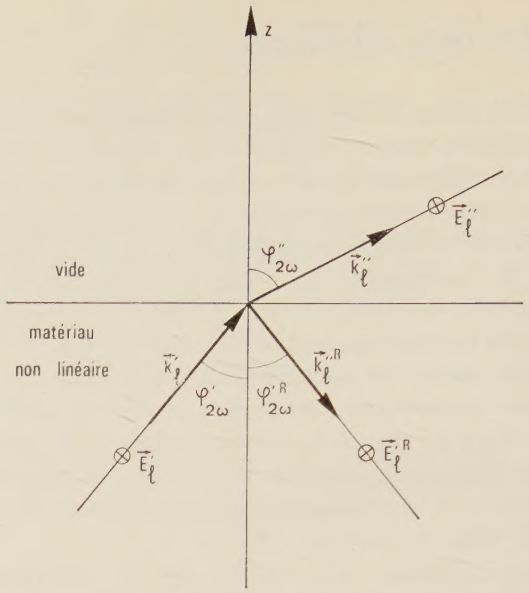


FIG. 4. — Définition des ondes transmises et réfléchies sur le dioptre matériau-vide pour l'onde libre.

Les lois de Fresnel écrites au point M du deuxième dioptre $\overrightarrow{OM} = \vec{R}$ donnent :

(I.20)
$$E''_1 \exp(i\vec{k}''_1 \vec{R}) = T_{2\omega} E'_1 \exp(i\vec{k}'_1 \vec{R}),$$
$$E'^{R}_1 \exp(i\vec{k}'^{R}_1 \vec{R}) = R_{2\omega} E'_1 \exp(i\vec{k}'_1 \vec{R}),$$
$$T_{2\omega} = \frac{2n_{2\omega}\cos\varphi'_{2\omega}}{\cos\varphi''_{2\omega} + n_{2\omega}\cos\varphi'_{2\omega}},$$
$$R_{2\omega} = \frac{n_{2\omega}\cos\varphi'_{2\omega} - \cos\varphi''_{2\omega}}{n_{2\omega}\cos\varphi'_{2\omega} + \cos\varphi''_{2\omega}}.$$

III.2. Conditions aux limites pour l'onde forcée.

Cette onde ne peut exister que dans la mesure où l'onde de polarisation forcée qui la crée existe. Lorsque l'onde fondamentale se réfléchit aux limites du deuxième dioptre, elle crée une onde de polarisation qui l'accompagne et le module de l'onde forcée correspondante E'^{R}_f est fixé par une relation du type (I.4). Sur le dioptre existent donc deux ondes forcées dont les modules et les phases sont bien définis.

Tout comme pour le premier dioptre, les conditions de continuité des composantes tangentielles des champs $\vec{E}$ et $\vec{H}$ donnent lieu à quatre équations qui imposent l'existence de deux nouvelles ondes libres, l'une réfléchie dans le matériau $\vec{E}'^{R}_L$, l'autre réfractée dans le vide $\vec{E}''_L$ (Fig. 5). Ces ondes se propagent dans le plan d'incidence défini par l'onde forcée $\vec{E}'_f$ qui est aussi le plan de section droite du prisme. De plus, avec la géométrie choisie, toutes ces ondes sont polarisées perpendiculairement au plan d'incidence.

Les notations que nous employons sur la figure 5 sont résumées dans le tableau I.

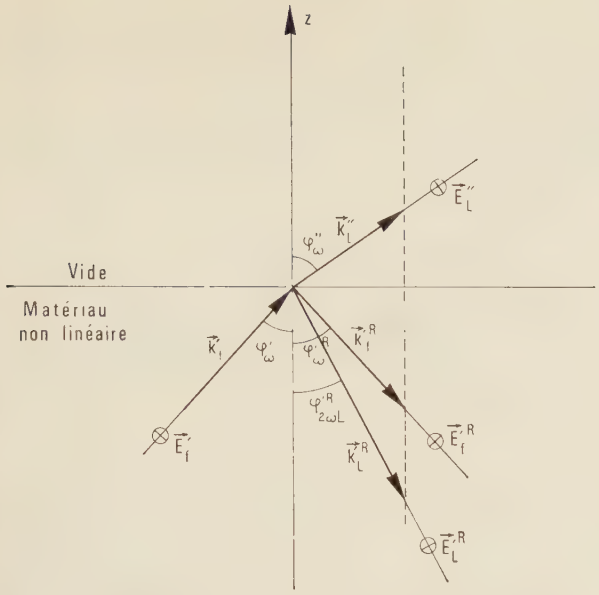


FIG. 5. — Définition des ondes transmises et réfléchies sur le dioptre matériau-vide pour l'onde forcée.

TABLEAU I

Notations employées

Onde	Module du vecteur d'onde	Angle avec la normale
$\vec{E}'_f$	$\lvert\vec{k}'_f\rvert = n_\omega \frac{2\omega}{c}$	φ'_ω
$\vec{E}'^{R}_f$	$\lvert\vec{k}'^{R}_f\rvert = n_\omega \frac{2\omega}{c}$	φ'^{R}_ω
$\vec{E}'^{R}_L$	$\lvert\vec{k}'^{R}_L\rvert = n_{2\omega} \frac{2\omega}{c}$	$\varphi'^{R}_{\omega L}$
$\vec{E}''_L$	$\lvert\vec{k}''_L\rvert = \frac{2\omega}{c}$	φ''_ω

Définissons tout d'abord l'onde forcée réfléchie : le coefficient de réflexion de l'onde fondamentale est :

$$R_\omega = \frac{n_\omega \cos\varphi'_\omega - \cos\varphi''_\omega}{n_\omega \cos\varphi'_\omega + \cos\varphi''_\omega} .$$

L'onde forcée réfléchie est liée à l'onde fondamentale réfléchie par :

(I.21)

$$E'^{R}_f \exp(i\vec{k}'^{R}_f \vec{R}) = 4\pi \frac{d_{eff}}{n^2_\omega - n^2_{2\omega}} [E'^{R}_\omega \exp(i\vec{k}'^{R}_\omega \vec{R})]^2,$$

avec :

$$E'^{R}_\omega \exp(i\vec{k}'^{R}_\omega \vec{R}) = R_\omega E'_\omega \exp(i\vec{k}'_\omega \vec{R}) .$$

On peut donc écrire en tenant compte de (I.6) que :

(I.22) $$E'^{R}_f \exp(i\vec{k}'^{R}_f \vec{R}) = R^2_\omega E'_f \exp(i\vec{k}'_f \vec{R}) .$$

La condition aux limites relative au vecteur d'onde donne les relations angulaires suivantes :

(I.23) $$n_\omega \sin\varphi'_\omega = -n_\omega \sin\varphi'^{R}_\omega = -n_{2\omega} \sin\varphi'^{R}_{2\omega L} = \sin\varphi''_\omega .$$

L'onde libre réfléchie $\vec{E}'^{R}_L$ a la même direction que l'onde réfléchie par une onde libre à la fréquence 2ω et dont l'onde réfractée aurait la même direction que l'onde libre dans le vide $\vec{E}''_L$.

Les conditions relatives à la continuité des champs au point M ($\vec{OM} = \vec{R}$) donnent $\vec{E}''_L$ par :

$$E''_L \exp(i\vec{k}''_L \vec{R}) = T_\omega E'_f \exp(i\vec{k}'_f \vec{R}) ,$$

(I.24) $$T_\omega = \frac{(1+R^2_\omega) n_{2\omega} \cos\varphi'^{R}_{2\omega L} + (1-R^2_\omega) n_\omega \cos\varphi'_\omega}{\cos\varphi''_\omega + n_{2\omega} \cos\varphi'^{R}_{2\omega L}} .$$

Remarque.

Dans le cas d'une lame à faces parallèles, le vecteur $\vec{\Delta k}$ est aussi perpendiculaire au dioptre de sortie. Les angles φ'_ω et $\varphi'_{2\omega}$ sont alors tels que $\varphi''_{2\omega} = \varphi''_\omega$ et $\varphi'^{R}_{2\omega L} = \varphi'^{R}_{2\omega}$. Les ondes transmises et les ondes libres réfléchies pour les deux composantes de l'onde harmonique ont exactement même direction ; on peut alors écrire les conditions aux limites sur le deuxième dioptre simultanément pour ces deux ondes. Si l'on néglige la réflexion du fondamental ($R_\omega = 0$) et que l'on additionne les contributions calculées aux deux paragraphes précédents, on retrouve exactement les résultats de Jerphagnon et Kurtz [11].

IV. GÉNÉRATION D'HARMONIQUE DANS UN PRISME DE MATÉRIAU NON LINÉAIRE TRANSPARENT

Nous allons appliquer la théorie développée dans les premiers paragraphes au calcul du flux de rayonnement harmonique créé par un pinceau cylindrique d'onde plane, monochromatique, de diamètre $2W_0$ dans un prisme de matériau non linéaire. Une telle situation représente une bonne approximation (voir en annexe A-I) pour caractériser la configuration de la plupart des expériences de génération de second harmonique (Fig. 1 et 6).

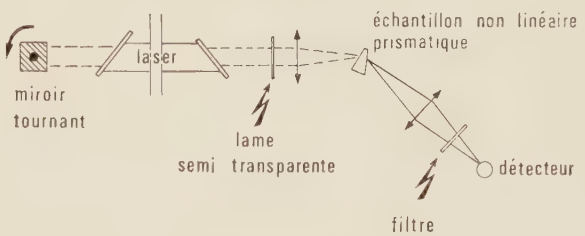


FIG. 6. — Schéma de principe des expériences de génération d'harmonique.

Les faisceaux harmoniques découpent sur la surface du deuxième dioptre trois régions (Fig. 7). Sur la surface Σ_1, seule l'onde $\vec{E}''_1$ issue de l'onde libre $\vec{E}'_1$ est présente ; sur Σ_L, seule arrive l'onde libre $\vec{E}''_L$

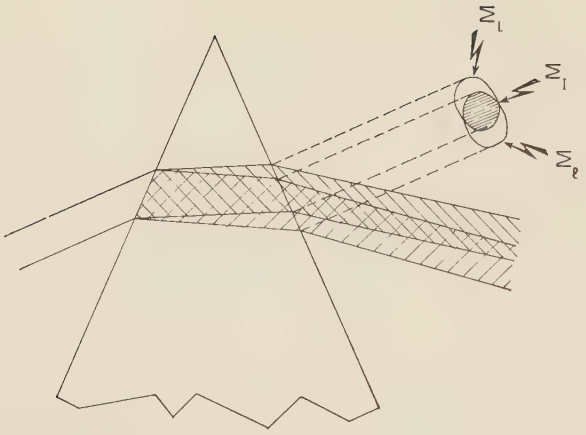


Fig. 7. — Surfaces découpées sur le second dioptre par les faisceaux harmoniques.

issue de $\vec{E}'_F$; enfin, sur Σ_I, les deux ondes sont présentes. Sur la surface Σ_I, la présence simultanée de deux ondes cohérentes de même fréquence crée des interférences. Du côté vide et sur Σ_I, les champs électrique et magnétique s'expriment par les formules suivantes :

$$\text{(I.25)} \quad \vec{E}''_T = e''_L E''_L \exp(i\vec{k}''_L \vec{R}) + e''_1 E''_1 \exp(i\vec{k}''_1 \vec{R})$$

$$H''_T = (s''_L \times e''_L) E''_L \exp(i\vec{k}''_L \vec{R}) + (s''_1 \times e''_1) E''_1 \exp(i\vec{k}''_1 \vec{R}).$$

Le vecteur de Poynting en un point M ($\vec{OM} = \vec{R}(X, Y, Z)$) du dioptre du côté du vide est :

$$\text{(I.26)} \qquad \vec{S}_T = \frac{c}{8\pi} \operatorname{Re}(\vec{E}''_T \times \vec{H}''_T).$$

En utilisant les relations démontrées aux paragraphes précédents, on peut exprimer les champs sur la surface Σ_I du côté du vide en fonction des champs sur la même surface du côté du diélectrique ; nous définissons le paramètre D par la formule suivante :

$$\text{(I.27)} \qquad E'_F = D \left|E'_\omega\right|^2.$$

Pour la configuration retenue :

$$D = 4\pi \frac{d_{eff}}{n_\omega^2 - n_{2\omega}^2}.$$

Finalement le vecteur de Poynting sur Σ_I prend la forme suivante :

$$\text{(I.28)} \quad \vec{S}_T = \frac{c}{8\pi} (D t_\omega^2 E_\omega^2)^2 (T_\omega^2 s''_L + A_1^2 T_{2\omega}^2 s''_1 + A_1 T_\omega T_{2\omega} (s''_1 + s''_L) \cos(\vec{\Delta k}\vec{R})).$$

Le vecteur $\vec{\Delta k}$ défini par la formule (I.13) est perpendiculaire au premier dioptre, donc la phase du cosinus ne dépend que de la coordonnée z du point M. Cela conduit à introduire la longueur de cohérence pour la direction du faisceau incident $l_c(\theta)$.

$$\text{(I.29)} \quad l_c(\theta) = \frac{\lambda_\omega}{4\left|(n_{2\omega} \cos\theta'_{2\omega} - n_\omega \cos\theta'_\omega)\right|} = \frac{\lambda_\omega}{4\Delta n(\theta)}.$$

Remarquons que $l_c(\theta)$ n'est pas un paramètre intrinsèque d'un matériau : elle dépend des directions de propagation.

V. APPROXIMATIONS ET RÉSULTATS NUMÉRIQUES

Les caractéristiques du matériau ayant pour indice 2 ω et celles du matériau ayant pour indice ω sont en général très voisines. Pour des calculs numériques, il est possible de les confondre dans toutes les expressions où elles n'apparaissent pas sous forme de différences. Vérifions ce point sur un exemple numérique. Soit un matériau d'indice $n = 2$ et pour lequel $\delta n(\theta) = 10^{-2}$, alors $\theta'_{2\omega} - \theta'_\omega \approx 4'$, et si nous posons :

$$T = T_{2\omega} = T_\omega(1 + \varepsilon) \quad , \quad A_1 + 1 = \eta \, ,$$

$$\cos\varphi'' = \cos\varphi''_{2\omega} = (1 + 2\beta)\cos\varphi''_\omega \, .$$

Il vient : $\varepsilon \approx 10^{-2}$, $\eta \approx -5.10^{-3}$, $\beta \approx 10^{-3}$.

Pour des échantillons de dimensions usuelles (de l'ordre du centimètre), la séparation des faisceaux est très faible. Les surfaces Σ_L et Σ_1 sont tout à fait négligeables et la surface Σ_I est une ellipse d'axes 2 W_0

$$\text{et} \qquad 2 W_0 \frac{\cos\theta'}{\cos\theta \cos\varphi'}.$$

Vu les dimensions géométriques, il est aisé de concentrer sur le détecteur la totalité de l'énergie à la fréquence 2 ω sortant de l'échantillon. Le signal détecté est alors proportionnel au flux du vecteur de Poynting donné par (I.28) à travers la surface Σ_I. Le détail du calcul est donné en annexe A-3 dans le cas le plus général. Nous retiendrons le résultat lorsqu'on se place au minimum de déviation. Les notations utilisées sont précisées figure 8. Alors l'ellipse Σ_I est la section par le deuxième dioptre d'un cylindre de section droite circulaire de diamètre 2 W_0 et dont l'axe est le rayon émergent moyen.

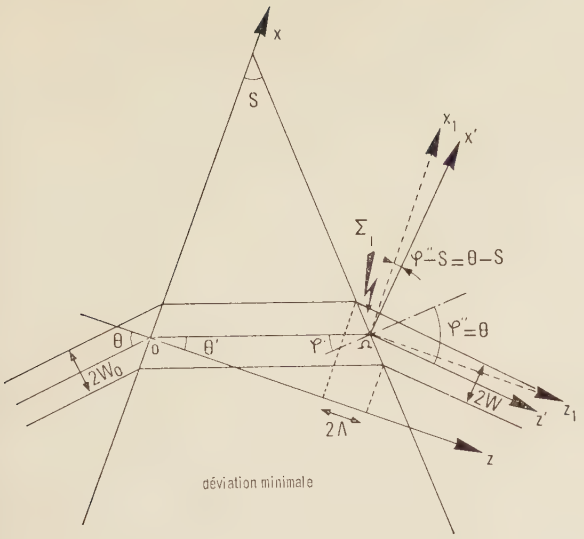
$$\text{(I.30)} \quad \bullet \quad \varphi_{2\omega} = \frac{c}{8\pi} (D T t_\omega^2 E_\omega)^2 2\pi W_0^2 \times \left(1 - F\left(\frac{\pi\Lambda}{l_c(\theta)}\right) \cos\left(\frac{\pi L}{l_c(\theta)}\right)\right),$$

L est la cote du centre Ω de Σ_I,

$\Lambda = W_0 \dfrac{\sin S}{\cos\varphi''}$ est la projection du demi-grand axe de Σ_I sur oz (2 Λ représente donc la va-

---

● Ce signe typographique indique que la formule était encadrée dans le manuscrit.



$Ox_1 \,//\, Ox$
$Oz_1 \,//\, Oz$

FIG. 8. — Notations utilisées dans le calcul du flux harmonique.

riation de la coordonnée z sur l'extension du faisceau),

$F(t) = 2\,J_1(t)/t$ est une fonction auxiliaire (définie en annexe A-4) de la fonction de Bessel J_1 d'ordre un.

Dans le cas où le prisme n'est pas au minimum de déviation, la formule (I.30) conserve sa forme, seule l'expression de Λ (dont la signification physique reste la même) est plus compliquée ; il s'introduit également un facteur tenant compte de l'écart par rapport au minimum de déviation.

Les extremums de la fonction F sont donnés en annexe, ainsi que sa courbe représentative. Son module est toujours inférieur ou égal à l'unité, ce qui montre que lorsque L varie, les minimums de $\varphi_{\omega 2}$ ne sont pas nuls et que l'amplitude du signal dépend non seulement des propriétés non linéaires du matériau et de la densité de puissance du fondamental, mais aussi de la géométrie de l'échantillon, en particulier de l'angle au sommet du prisme et de l'extension du faisceau.

La fonction $J_1(t)$ est équivalente à $t/2$ quand t tend vers zéro, par conséquent F (t) tend vers l'unité. Pour une lame à faces parallèles où $\Lambda = 0$, $F(0) = 1$. Le flux est alors proportionnel à $\sin^2(\pi L/2\,l_c)$ et l'on retrouve l'analyse de l'expérience classique de Maker [12] faite par Jerphagnon et Kurtz [6].

Remarquons qu'un choix judicieux des paramètres permet de détruire complètement la partie oscillante de $\varphi_{2\omega}$. Pour cela, il suffit de choisir W_0 et S de manière à ce que $\pi\Lambda/l_c$ soit un zéro de la fonction de Bessel J_1. On peut encore avoir un signal constant lorsque la longueur de cohérence $l_c(\theta)$ est très faible devant Λ ; en effet, $|F(t)|$ est inférieur à 3 % dès que t est supérieur à 10. Cela peut donner une nouvelle méthode de mesure de susceptibilité non linéaire par comparaison directe, pour autant que l'on connaisse les indices du matériau. A la fin de ce chapitre, nous présentons les courbes $\varphi_{2\omega}(L)$ correspondant à un certain nombre de configurations (Fig. 9 à 12).

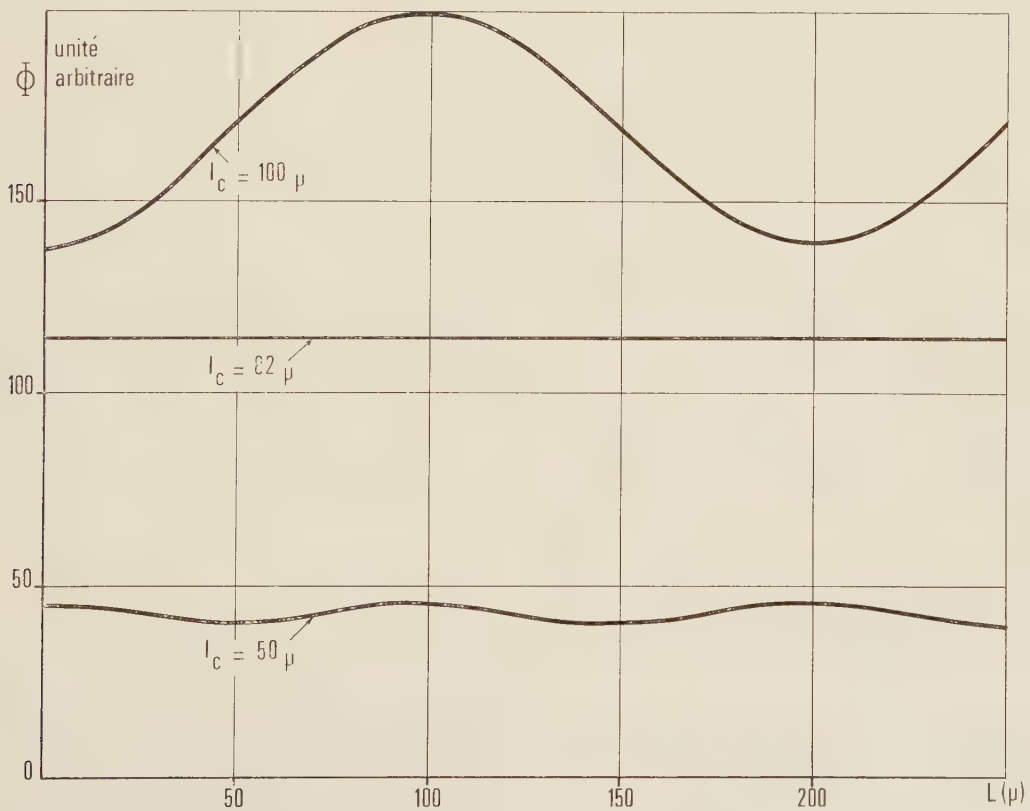


FIG. 9. — Courbes représentatives de la fonction $\Phi_{2\omega}(L)$ pour différentes valeurs de la longueur de cohérence $n = 3$, $S = 20°$, $W = 250$ μ, $\lambda = 10$ μ, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$.

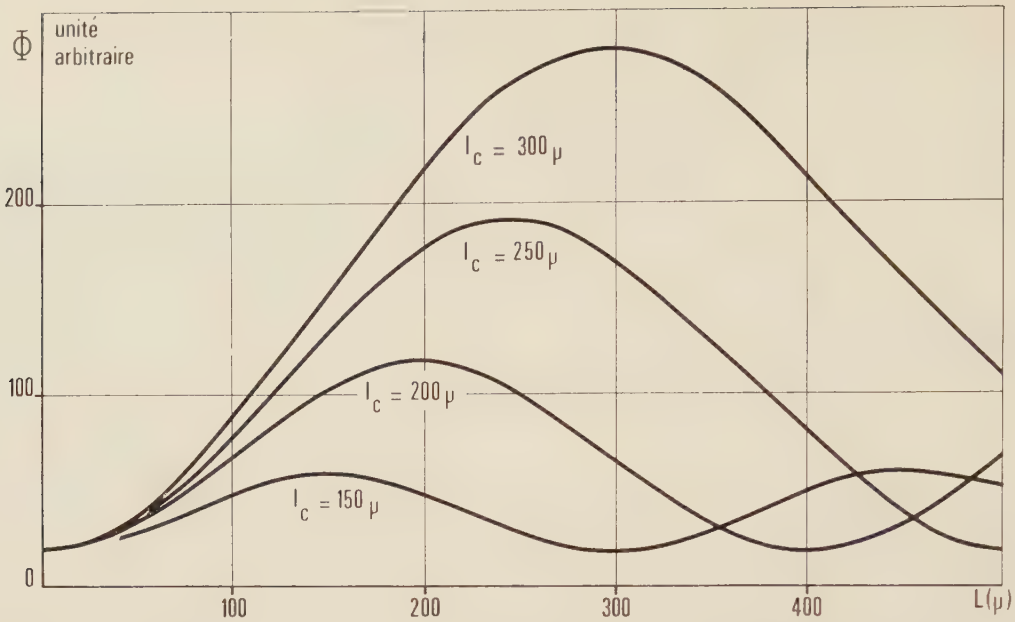


Fig. 10. — Courbes représentatives de la fonction $\Phi_{2\omega}(L)$ pour différentes valeurs de la longueur de cohérence $n = 3$, $S = 20°$, $W = 250$ μ, $\lambda = 10$ μ, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$.

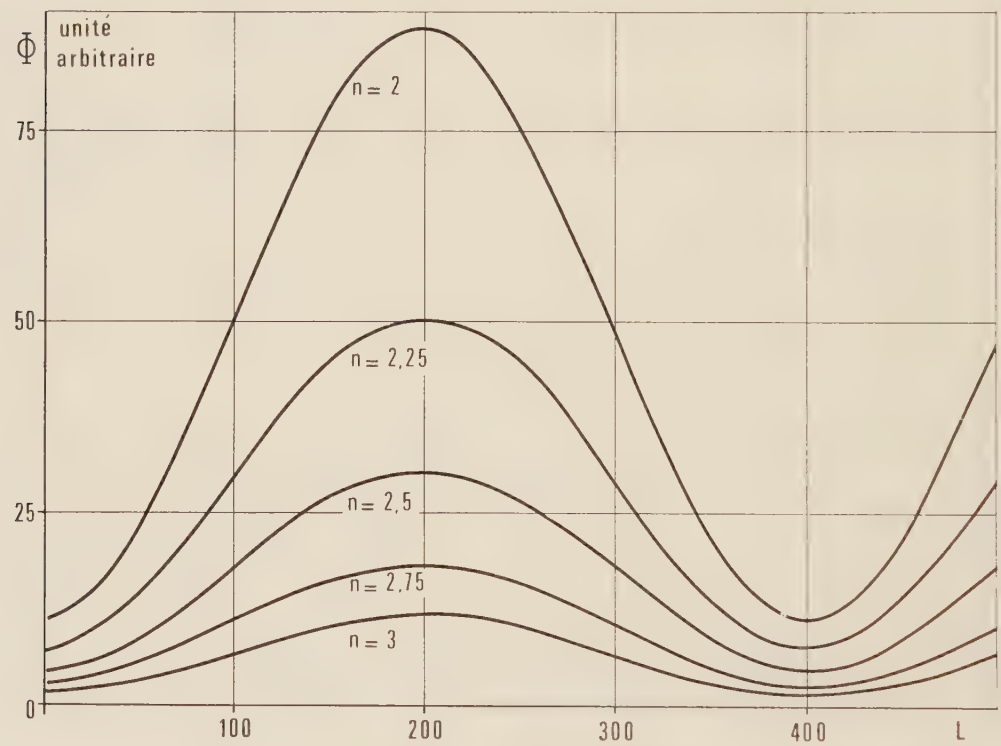


Fig. 11. — Courbes représentatives de la fonction $\Phi_{2\omega}(L)$ pour différentes valeurs de l'indice de réfraction $S = 20°$, $l_c = 200$ μ, $W = 250$ μ, $\lambda = 10$ μ, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$.

VI. MATÉRIAUX ABSORBANTS

Pour décrire l'absorption d'un matériau tout en conservant formellement la structure des lois de l'optique, il est commode d'introduire un indice complexe $\boldsymbol{n} = n(1 + i\varkappa)$, de sorte que le vecteur d'onde $\vec{\boldsymbol{k}} = \dfrac{\Omega}{c} n(1 + i\varkappa)s$ ait une partie imaginaire qui décrive l'atténuation exponentielle dans le matériau.

Nous rappelons, dans l'annexe A-4, un certain nombre de résultats classiques concernant les matériaux absorbants. Les points essentiels à retenir sont les suivants. Les modes propres de propagation du

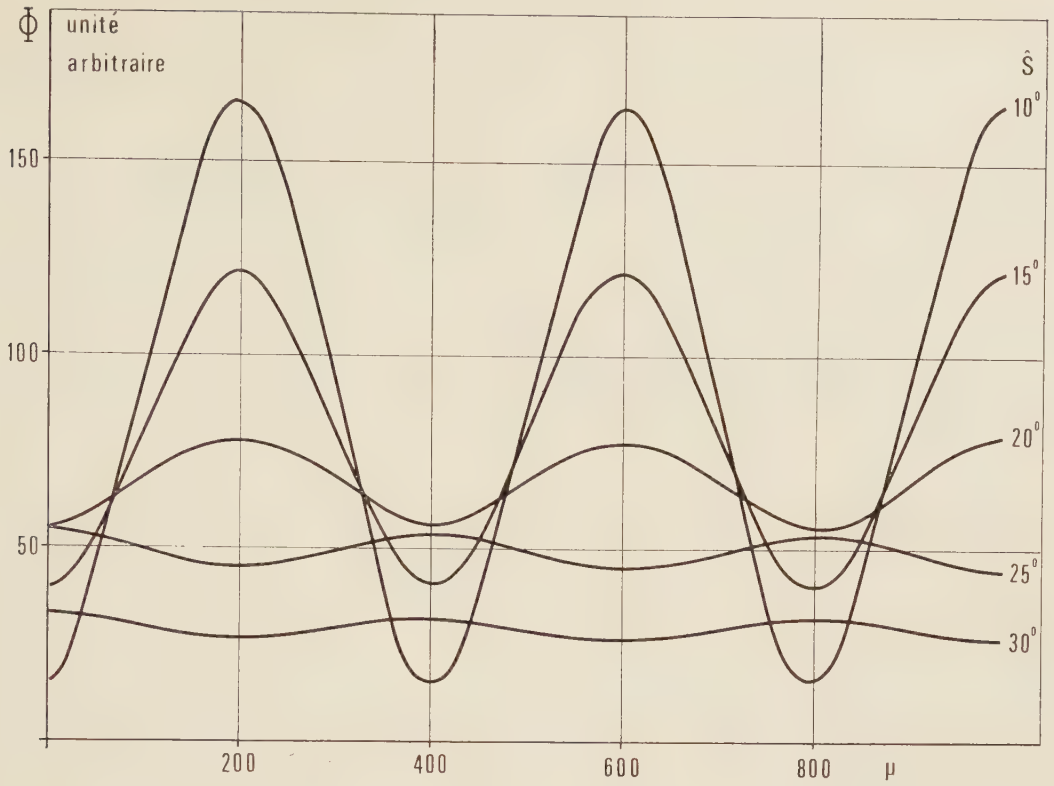


FIG. 12. — Courbes représentatives de la fonction $\Phi_{2\omega}(L)$ pour différentes valeurs de l'angle du prisme, $n = 3$, $I_c = 100\ \mu$, $W = 250\ \mu$, $\lambda = 10\ \mu$, $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$.

milieu sont des ondes de polarisation elliptique. La traversée d'un dioptre s'accompagne d'une variation simultanée de module et de phase (les facteurs de Fresnel sont complexes).

Dans les expériences d'optique non linéaire en transmission, les matériaux fortement absorbants pour les fréquences fondamentale et harmonique ne présentent pas d'intérêt pratique. Seuls sont à retenir les matériaux transparents, voire légèrement absorbants, ou les matériaux ayant une absorption sélective sur une des fréquences et ce pour des raisons particulières que nous examinerons plus loin. Cette restriction dans le choix des matériaux apporte une grande simplification au formalisme décrivant les propriétés optiques de ces corps.

Considérons un exemple pour fixer les ordres de grandeur : le coefficient d'absorption a est défini par $I = I_0 \exp(-ax)$. Pour un champ $E = E_0 \exp\left(\mathbf{i}\,\frac{\Omega}{c}\,\boldsymbol{n}x\right)$, il vient :

$$a = 2\,\frac{\Omega}{c}\,n\varkappa = 4\,\frac{\pi n}{\lambda}\,\varkappa\,, \tag{I.31}$$

pour $\lambda = 10\ \mu$ et un matériau d'indice $n = 2$ ayant un coefficient d'absorption relativement élevé $a = 10\ \text{cm}^{-1}$, alors $\varkappa = 4.10^{-4}$.

On conçoit que pour $a < 10\ \text{cm}^{-1}$ on puisse dans tout domaine optique négliger à coup sûr les puissances de $\varkappa$ et même $\varkappa$ lui-même lorsqu'il n'apparaît pas dans les fonctions dont la variation dépend de manière critique de ses valeurs (essentiellement des exponentielles décroissantes).

On pourra s'assurer d'après les résultats de l'annexe A-4 que pour de telles valeurs de $\varkappa$, l'ellipticité des modes propres et les variations de phase accompagnant la traversée d'un dioptre sont effectivement négligeables et l'on admettra que l'on conserve les lois de l'optique des milieux transparents en dehors de l'atténuation exponentielle des ondes planes.

Nous allons dans ce paragraphe étudier la génération d'harmonique dans les milieux légèrement absorbants et au voisinage d'une bande d'absorption. Nous écrirons ainsi que :

$$\vec{E}_T(2\omega) = e'_1\,E'_1 \exp(\mathbf{i}\vec{k}'_1\vec{r}) + e'_t\,E'_t \exp(\mathbf{i}\vec{k}'_t\vec{r}). \tag{I.32}$$

Les polarisations et les amplitudes des deux composantes peuvent dans tous les cas se calculer à partir des caractéristiques linéaires et non linéaires du matériau. Nous utiliserons les notations suivantes, simples extensions des notations des paragraphes précédents.

$$\vec{k}'_t = 2\vec{k}'_\omega = \frac{2\omega}{c}\,\boldsymbol{n}_\omega\,s'_t = \frac{2\omega}{c}\,n_\omega(1 + \mathbf{i}\varkappa_\omega)\,s'_t\,, \tag{I.33}$$

$$a_\omega = \frac{2\omega}{c}\,n_\omega\,\varkappa_\omega\,,$$

$$\vec{k}'_1 = \frac{2\omega}{c}\,\boldsymbol{n}_{2\omega}\,s'_1 = \frac{2\omega}{c}\,n_{2\omega}(1 + \mathbf{i}\varkappa_{2\omega})\,s'_1\,, \tag{I.34}$$

$$a_{2\omega} = \frac{4\omega}{c}\,n_{2\omega}\,\varkappa_{2\omega}\,.$$

Les grandeurs $\vec{k}'_t$, s'_t, $\vec{k}'_1$, s'_1 sont des vecteurs complexes. Leurs principales propriétés sont rappelées en annexe A-4.

VI.1. Génération d'harmonique dans un matériau peu absorbant.

Pour de tels matériaux, $\varkappa$ est très petit devant l'unité. On peut montrer (voir annexe A-4) que les lois de l'optique des matériaux transparents sont applicables au premier ordre ; la seule modification appréciable par rapport aux corps transparents est l'atténuation exponentielle de l'amplitude d'une onde. Le facteur de phase $(\mathbf{i}\vec{k}'\vec{r})$ s'écrit alors :

$$(\text{I.35}) \quad \mathbf{i}\vec{k}'\vec{r} = \frac{2\omega}{c}\mathbf{i}(n\sin\theta' x + n\cos\theta' z) - \frac{2\omega}{c}\frac{n\varkappa}{\cos\theta'} z .$$

Nous utiliserons donc sans modification les résultats du paragraphe précédent concernant les rapports d'amplitude et de phase des deux composantes du champ harmonique lors de la traversée des dioptres, mais nous ferons intervenir la décroissance exponentielle en fonction de la profondeur de pénétration.

La formule (I.28) donnant l'expression du vecteur de Poynting sur la surface Σ_I se généralise ; comme les vecteurs d'onde sont complexes, il apparaît de nouveaux termes, ainsi :

$$(\text{I.36}) \quad \mathbf{i}(\vec{k}'_\omega \vec{r} - \vec{k}'^{*}_\omega \vec{r}) = -\frac{4\omega}{c}\frac{n_\omega \varkappa_\omega}{\cos\theta'_\omega} z ,$$

$$= -2\frac{\alpha_\omega}{\cos\theta'_\omega} z = 2\gamma_\omega z ,$$

$$(\text{I.37}) \quad \mathbf{i}(\vec{k}'_{2\omega}\vec{r} - \vec{k}'^{*}_{2\omega}\vec{r}) = -\frac{4\omega}{c}\frac{n_{2\omega}\varkappa_{2\omega}}{\cos\theta'_{2\omega}} z ,$$

$$- \frac{\alpha_{2\omega}}{\cos\theta_{2\omega}} z = -\gamma_{2\omega} z ,$$

$$(\text{I.38}) \quad \mathbf{i}(\vec{k}'_{2\omega}\vec{r} - \vec{k}'^{*}_{\omega}\vec{r}) - \frac{2\omega}{c}\mathbf{i}(n_{2\omega}\cos\theta'_{2\omega} - n_\omega\cos\theta'_\omega) z -$$

$$\frac{2\omega}{c}\left(\frac{n_\omega\varkappa_\omega}{\cos\theta'_\omega} + \frac{n_{2\omega}\varkappa_{2\omega}}{\cos\theta'_{2\omega}}\right) ,$$

$$= \mathbf{i}\frac{\pi}{l_c(\theta)} z - \left(\gamma_\omega + \frac{1}{2}\gamma_{2\omega}\right) z .$$

La formule équivalente à la formule (I.28) est la suivante :

$$(\text{I.39}) \quad S_T = \frac{c}{8\pi}\left|Dt_\omega^2 E_\omega^2\right|^2 \left(s''_L T_\omega^2 \exp(-2\gamma_\omega z) + s''_1 A_1^2 T_{2\omega}^2 \exp(-\gamma_{2\omega} z) + (s''_1 + s''_L) T_\omega T_{2\omega} A_1 \times \exp\left(-\left(\gamma_\omega + \frac{1}{2}\gamma_{2\omega}\right) z\right) \cos\left(\frac{\pi z}{l_c(\theta)}\right)\right).$$

Le calcul du flux se mène de la même manière que pour les milieux transparents. Là encore, nous confondons les variables ayant pour indice 2ω et celles ayant pour indice ω lorsque leurs valeurs sont très proches. (*Nota.* — Ce n'est pas le cas pour les coefficients d'absorption qui peuvent être très différents.) Le calcul est en annexe A-3 ; les formules générales y sont données.

Le flux présente toujours en fonction de l'épaisseur du matériau traversé une série de minimums et de maximums dont la distance est $l_c(\theta)$, mais dont l'amplitude a une décroissance à allure exponentielle. En pratique, on pourra utiliser la formule suivante :

$$(\text{I.40}) \quad \Phi_{2\omega} = \frac{c}{8\pi}\left|Dt_\omega^2 T E_\omega^2\right|^2 \pi W_0^2 \left(\exp(-\gamma_{2\omega}L) + \exp(-2\gamma_\omega L) - 2\exp\left(-\left(\gamma_\omega + \frac{1}{2}\gamma_{2\omega}\right)L\right) \times \cos\frac{\pi L}{l_c(\theta)} \mathrm{F}\left(\frac{\pi\Lambda}{l_c(\theta)}\right)\right),$$

qui est valable au minimum de déviation et lorsque les coefficients d'absorption sont suffisamment faibles pour que $\gamma L \ll 1$ et $\gamma l_c/\pi \ll 1$. Des exemples de courbes $\varphi_{2\omega}(L)$ sont donnés dans les figures 13 et 14.

On peut donner à l'expression du flux une forme beaucoup plus condensée et symétrique. Pour cela, définissons la longueur d'extinction $l_e(\theta)$ par :

$$(\text{I.41}) \quad l_e(\theta) = \lambda_\omega \Big/ 4\left(\frac{n_{2\omega}\varkappa_{2\omega}}{\cos\theta'_{2\omega}} - \frac{n_\omega\varkappa_\omega}{\cos\theta'_\omega}\right),$$

et le coefficient moyen d'absorption $\gamma = \gamma_\omega + \frac{1}{2}\gamma_{2\omega}$.

En faisant intervenir ces paramètres, on obtient :

$$(\text{I.42}) \quad \bullet\ \Phi_{2\omega} = \frac{c}{8\pi}\left|Dt_\omega^2 T E_\omega^2\right|^2 2\pi W_2^0 \mathbf{e}^{-\gamma L} \times \left(\mathrm{ch}\left(\frac{\pi L}{l_e(\theta)}\right) - \mathrm{F}\left(\frac{\pi\Lambda}{l_c(\theta)}\right)\cos\left(\frac{\pi L}{l_c(\theta)}\right)\right).$$

L'intérêt de cette forme réside dans le fait qu'il est aisé de suivre la variation de $\Phi_{2\omega}$ lorsqu'on réalise l'accord de phase dans un milieu absorbant. Considérons une lame à faces parallèles pour laquelle $\mathrm{F}(\pi\Lambda/l_c(\theta)) = 1$ et étudions le développement au premier ordre de $\Phi_{2\omega}$.

$$\left|\boldsymbol{n}_{2\omega}^2 - \boldsymbol{n}_\omega^2\right| \approx 4n^2(1+\varkappa^2)\left((\delta n)^2 + (\delta(n\varkappa))^2\right),$$

$$\mathrm{ch}\frac{\pi L}{l_e(\theta)} - \cos\left(\frac{\pi L}{l_c(\theta)}\right) \approx \left(\frac{4\pi}{\lambda}\frac{L}{\cos\theta'}\right)^2 \frac{(\delta n)^2 + (\delta(n\varkappa))^2}{2}.$$

D'où pour $\Phi_{2\omega}$ une dépendance en L^2. En pratique, on pourra utiliser la formule suivante :

$$(\text{I.43}) \quad \bullet\ \Phi_m \approx \frac{c}{8\pi}\left(\frac{4\pi d_{\text{eff}} t_\omega^2 T E_\omega^2}{2 n_\omega}\right)^2 \pi W_0^2 \times \mathbf{e}^{-\gamma L}\left(\frac{4\pi L}{\lambda\cos\theta'_\omega}\right)^2.$$

VI.2. Génération d'harmonique au voisinage d'une bande d'absorption.

L'examen de la formule (I.39) montre que même si l'absorption est importante pour l'une des deux

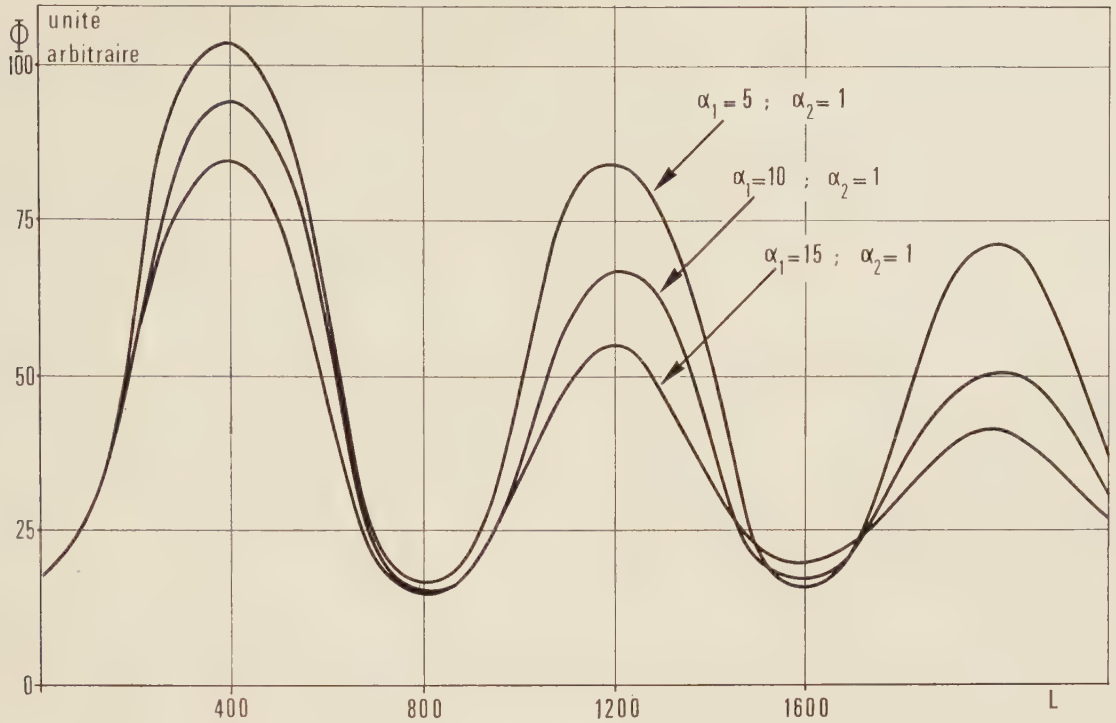


FIG. 13. — Courbes représentatives de la fonction $\Phi_{2\omega}(L)$ pour différentes valeurs des coefficients d'absorption. $n = 3$, $S = 20°$, $I_c = 200\ \mu$, $W = 250\ \mu$, $\lambda = 10\ \mu$.

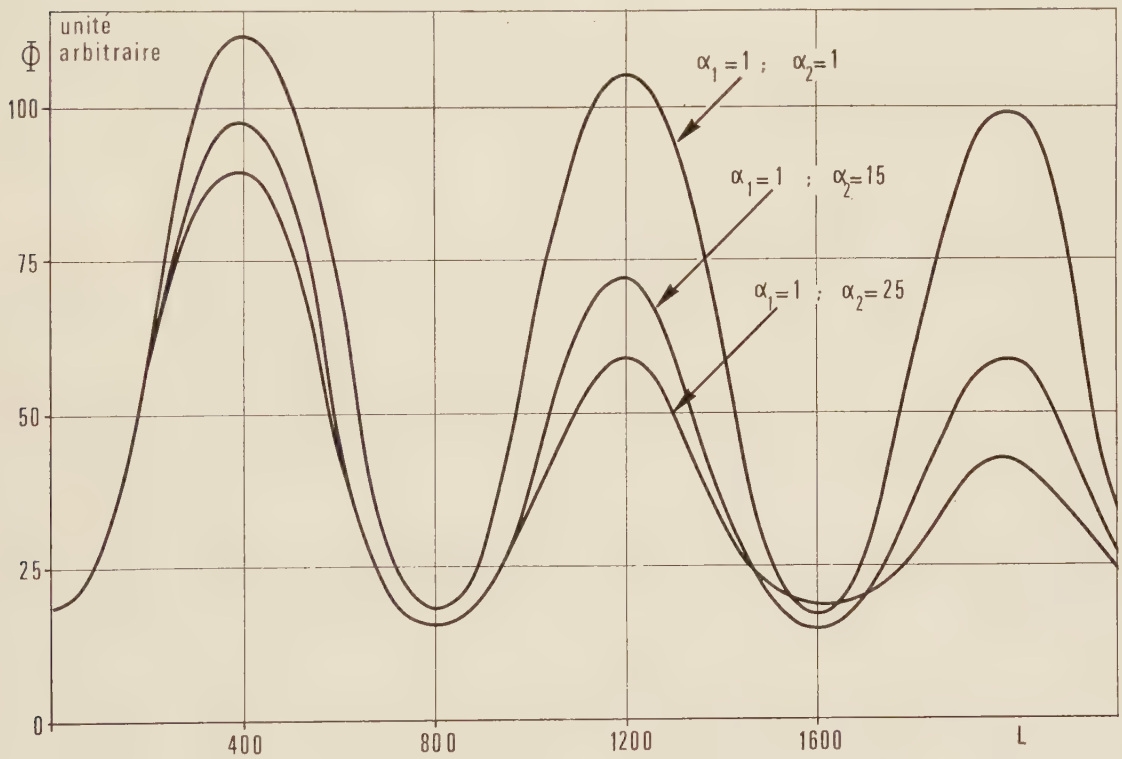


FIG. 14. — Courbes représentatives de la fonction $\Phi_{2\omega}(L)$ pour différentes valeurs des coefficients d'absorption. $n = 3$, $S = 20°$, $I_c = 200\ \mu$, $W = 250\ \mu$, $\lambda = 10\ \mu$.

fréquences et si elle l'est beaucoup moins pour l'autre, le second harmonique peut encore être observé.

Si par exemple $a_\omega \approx 0$ et $a_{2\omega}$ est suffisamment grand, pour une épaisseur de matériau traversé supérieure à $1/a_{2\omega}$, le vecteur de Poynting devient égal à :

$$S_T = \frac{c}{8\pi} \left| D t_\omega^2 E_\omega^2 \right|^2 T_\omega^2 s_L'' . \qquad \text{(I.44)}$$

La première conséquence de cette absorption préférentielle est la disparition du terme oscillant en fonction de l'épaisseur. Mais le second harmonique pourra encore être observé là où l'onde fondamentale est présente. L'intensité du second harmonique créée dans ce cas n'est pas immédiatement reliée à celle créée par un matériau transparent. En effet, le facteur D est alors une quantité complexe :

$$D = \frac{d_{\text{eff}}(2\omega = \omega + \omega)}{\chi(\omega) - \chi(2\omega)}. \qquad \text{(I.45)}$$

Dans l'expression des susceptibilités linéaires, $\chi(\omega)$ et $\chi(2\omega)$, comme dans l'expression des susceptibilités non linéaires vont apparaître des termes décrivant la résonance. Il s'ensuit une compétition entre deux processus : augmentation de $\chi(2\omega)$ qui fait décroître D et augmentation de $d_{\text{eff}}(2\omega = \omega + \omega)$ qui le fait croître. Du point de vue pratique, une expérience de génération de second harmonique au voisinage d'une bande d'absorption donnera des renseignements très intéressants sur la dispersion des susceptibilités, mais les valeurs mesurées n'auront qu'une correspondance lointaine avec les valeurs des susceptibilités dans des domaines de transparence. Nous ne pousserons donc pas plus loin l'analyse de cette configuration.

VII. MATÉRIAUX BIRÉFRINGENTS

L'extension des résultats des paragraphes précédents aux cas des matériaux biréfringents demande certaines précautions. Pour de tels corps, à une onde incidente correspondent en général deux ondes réfractées de polarisation orthogonales et de directions de propagation différentes (Fig. 15). Ces deux ondes, compte tenu des symétries du tenseur de la susceptibilité du deuxième ordre, induisent dans le matériau des ondes forcées à la fréquence double. Dans la configuration la plus générale, huit ondes à la fréquence harmonique peuvent coexister dans le cristal : trois ondes forcées ordinaires et trois ondes forcées extraordinaires (de vecteur d'onde $2\vec{k}'_e(\omega)$, $2\vec{k}'_0(\omega)$ et $\vec{k}'_e(\omega) + \vec{k}'_0(\omega)$), ainsi que deux ondes libres (de vecteur d'onde $\vec{k}'_e(2\omega)$, $\vec{k}'_0(2\omega)$). On conçoit qu'alors les interférences soient très compliquées et impossibles à analyser sans particulariser la configuration.

Nous étudierons un cas bien précis, d'une part afin d'indiquer la méthode générale d'analyse, d'autre part afin d'appliquer ces résultats aux expériences que nous exposerons dans les chapitres ultérieurs.

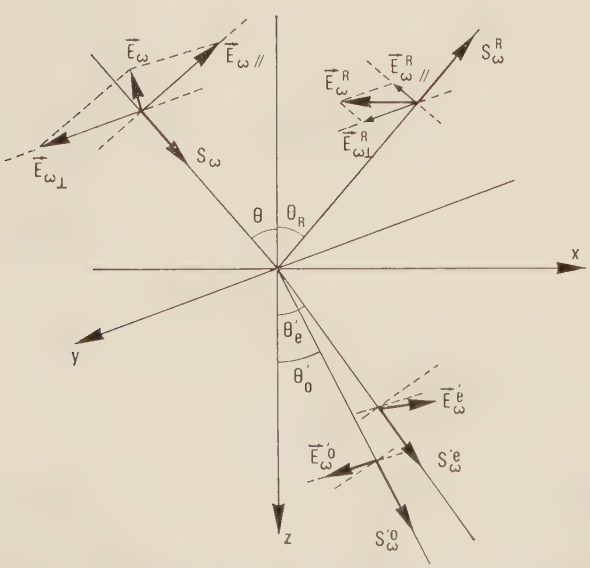


FIG. 15. — Ondes transmises et réfléchies sur un dioptre vide-matériau non linéaire biréfringent.

Génération d'harmonique dans un matériau de symétrie $\bar{4}2m$.

Nous considérerons un cristal uniaxe de groupe ponctuel $\bar{4}2m$. Nous distinguerons les axes cristallins $0XYZ$ et les axes géométriques $0xyz$
$0Z$ est l'axe optique, $0z$ est la normale au dioptre. Nous choisissons $0y$ dans le plan $X0Y$ et $0x$ dans le plan $z0Z$. Soit finalement $0u$ l'intersection du plan de section principale $z0Z$ et du plan $X0Y$ (Fig. 16).

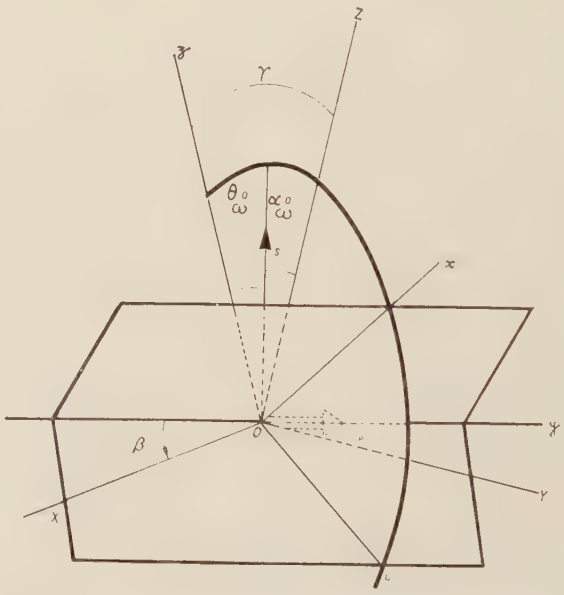


FIG. 16. — Paramètres définissant une onde harmonique dans un cristal biréfringent.

Dans le système d'axes cristallins, le tenseur de la susceptibilité du deuxième ordre de cette classe cristalline est tel que :

$$P'_X = 2d_{14}E'_Y E'_Z,\ P'_Y = 2d_{25}E'_Z E'_X,\ P'_Z = 2d_{36}E'_X E'_Y. \qquad \text{(I.46)}$$

Si une onde ordinaire $\vec{E}_\omega = e_\omega E_\omega \exp(\mathbf{i}\vec{k_\omega}\vec{r})$ tombe sur le cristal, elle se réfracte en une onde ordinaire $\vec{E}'_\omega = e'_\omega E'_\omega \exp(\mathbf{i}\vec{k}'_\omega\vec{r})$:

$$(I.47)\quad e_\omega = y\,,\qquad s_\omega = \sin\theta_\omega\, x + \cos\theta_\omega\, z\,,$$
$$e'_\omega = y\,,\qquad s'_\omega = \sin\theta'_\omega\, x + \cos\theta'_\omega\, z\,,$$

$$(I.48)\quad \sin\theta_\omega = n^0_\omega \sin\theta'_\omega\,,$$
$$E'_\omega = t_\omega E_\omega = \frac{2\cos\theta_\omega}{\cos\theta_\omega + n^0_\omega \cos\theta'_\omega}\, E_\omega\,.$$

Pour calculer la polarisation non linéaire induite par le champ fondamental réfracté, plaçons-nous dans les axes cristallins. Soit β l'angle de e'_ω avec $0X$:

$$(I.49)\quad e'_\omega = \cos\beta\, X + \sin\beta\, Y\,,$$
$$pP_{2\omega} = d_{36}\, t^2_\omega\, E^2_\omega \sin(2\beta)\, Z\,.$$

Le calcul de l'onde forcée est donné en annexe A-2 ; le résultat s'écrit :

$$(I.50)\quad e'_f E_f = -\frac{4\pi\, d_{36} t^2_\omega E^2_\omega \sin 2\beta}{(n^e_{2\omega}(\alpha'_\omega))^2 - (n^0_\omega)^2}\left(\frac{n^e_{2\omega}(\alpha'_\omega)}{n^e_{2\omega}}\right)^2 \times \left(p - \left(\frac{n^0_\omega}{n^e_{2\omega}}\right)^2 (s'_\omega\, p)\, s'_\omega\right).$$

Dans cette expression, α'_ω *est l'angle entre la direction de propagation de l'onde fondamentale et l'axe optique, et* $n^e_{2\omega}(\alpha'_\omega)$ *est l'indice extraordinaire à la fréquence* 2ω *pour cette direction.*

Il est commode pour la suite des calculs d'introduire le vecteur $\vec{\varepsilon}'_f$ tel que :

$$(I.51)\quad \vec{\varepsilon}'_f = p - \left(\frac{n^0_\omega}{n^e_{2\omega}}\right)^2 (s'_\omega\, p)\, s'_\omega\,.$$

Nous poserons : $\vec{\varepsilon}'_f\, E_f = e'_f\, E_f$. Comme dans les paragraphes précédents, l'écriture des conditions aux limites sur le premier dioptre pour les ondes à la fréquence 2ω fait intervenir une onde réfléchie $e^R E^R$ et une onde libre $e'_1 E'_1$. Les composantes des polarisations et des vecteurs d'onde des trois ondes harmoniques sont rassemblées dans le tableau II.

TABLEAU II

Composantes de polarisation et vecteurs d'onde

	ε'_f	e'_1	e^R	$\vec{k}'_f$	$\vec{k}'_1$	$\vec{k}'^R$
x	F_x	L_x	R_x	$n^0_\omega \sin\theta'_\omega$	$\vec{k}'_{x1}$	$\sin\theta$
y	0	L_y	R_y	0	0	0
z	F_z	L_z	R_z	$n^0_\omega \cos\theta'_\omega$	$\vec{k}'_{z1}$	$-\cos\theta$

Les relations exprimant la continuité des composantes tangentielles des champs lors de la traversée du dioptre s'écrivent :

$$(I.52)\quad \text{a)}\quad R_x E^R = L_x E'_1 + F_x E'_f\,,$$
$$\text{b)}\quad R_y E^R = L_y E'_1\,,$$

$$(I.53)\quad \begin{cases} \text{a)} & -R_y \cos\theta\; E^R = L_y k'_{z1} E'_1\,, \\ \text{b)} & -(R_x\cos\theta + R_z\sin\theta) E^R = (L_x k'_{z1} - L_z k'_{x1}) E'_1 + n^0_\omega (F_x \cos\theta'_\omega - F_z \sin\theta'_\omega) E'_f\,. \end{cases}$$

Les relations (I.52b) et (I.53a) imposent : $R_y = L_y = 0$.

Les ondes libres réfléchie et réfractée sont dans le plan de section principale, l'onde libre qui pénètre dans le cristal est donc une onde extraordinaire.

$$(I.54)\quad e'_1 = \cos(\theta'^e_{2\omega} + \rho)\, x - \sin(\theta'^e_{2\omega} + \rho)\, z\,,$$
$$e^R = -\cos\theta\, x - \sin\theta\, z\,,$$

ρ est l'angle entre la direction de propagation de la phase et la direction de propagation de l'énergie pour l'onde extraordinaire, l'angle $\theta'^e_{2\omega}$ est défini par :

$$\sin\theta = n^e_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\, \sin\theta'^e_{2\omega}\,,$$

$\alpha'_{2\omega}$ *est l'angle de la direction de propagation de l'onde extraordinaire libre avec l'axe optique.* Les amplitudes des ondes libres harmoniques peuvent s'écrire :

(I.55)

$$E'_1 = A_1 E'_f = -\frac{F_x + n^0_\omega \sin\alpha'_\omega \cos\theta}{\cos(\theta'^e_{2\omega} + \rho) + n^e_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\cos\theta}\, E'_f\,,$$

$$E'_R = A_R E'_f = \frac{n^0_\omega \sin\alpha'_\omega \cos(\theta'^e_{2\omega} + \rho) - n^e_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho F_x}{\cos(\theta'^e_{2\omega} + \rho) + n^e_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\cos\theta}\, E'_f\,.$$

Nous supposerons dans ce qui suit que l'échantillon est une lame à faces parallèles. Il est alors possible d'écrire les conditions aux limites sur le deuxième dioptre simultanément pour l'onde libre et pour l'onde forcée. Nous supposerons que l'indice du cristal est suffisamment faible pour pouvoir négliger l'onde forcée due à la réflexion du fondamental.

Sur le deuxième dioptre $z = L$, arrivent les ondes libres et forcées $\vec{E}'_1$ et $\vec{E}'_f$ et repartent une onde réfléchie dans le matériau $\vec{E}'^R_1$ et une onde transmise dans le vide $\vec{E}''_{2\omega}$. Les conditions aux limites s'écrivent :

(I.56)

$$\cos(\theta'^e_{2\omega} + \rho)\, E'_1 \exp(\mathbf{i}\vec{k}'_1 zL) + F_x E'_f \exp(\mathbf{i}\vec{k}'_f zL) - \cos(\theta'^e_{2\omega} + \rho)\, E'^R_1 \exp(-\mathbf{i}\vec{k}'_1 zL) = \cos\theta\, E''_{2\omega} \exp(\mathbf{i}2\vec{k}_\omega zL),$$

$$n^e_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\, E'_1 \exp(\mathbf{i}\vec{k}_1 zL) + n^0_\omega \sin\alpha'_\omega E'_f \exp(\mathbf{i}\vec{k}'_f zL) + n^e_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\, E'^R_1 \exp(-\mathbf{i}\vec{k}'_1 zL) = E''_{2\omega} \exp(\mathbf{i}2\vec{k}_\omega zL)\,.$$

Le champ rayonné dans le vide à la fréquence 2ω s'obtient en éliminant $\vec{E}'^R_1$ entre les deux équations ci-dessus ; il vient :

$$(I.57)\quad E''_{2\omega} \exp(\mathbf{i}2\vec{k}_\omega zL) = \left(\frac{2\, n^e_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\cos(\theta'^e_{2\omega} + \rho)}{\cos(\theta'^e_{2\omega} + \rho) + n^e_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\cos\theta}\, A'_1 \exp(\mathbf{i}\vec{k}'_1 zL) + \frac{F_x n^e_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho + n^0_\omega \sin(\alpha'_\omega)\cos(\theta'^e_{2\omega} + \rho)}{\cos(\theta'^e_{2\omega} + \rho) + n^e_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\cos\theta} \exp(\mathbf{i}\vec{k}'_f zL)\right) E'_f\,.$$

L'intensité lumineuse sortant du matériau à la fréquence harmonique :

$$I_{2\omega} = \frac{c}{8\pi}\left|\vec{E}''_{2\omega}\right|^2$$

peut se mettre sous la forme d'une somme de deux termes :

$$(I.58)\quad I_{2\omega}=\frac{c}{8\pi}\left(\frac{\cos(\theta'^{e}_{2\omega}+\rho)-n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\cos\theta}{\cos(\theta'^{e}_{2\omega}+\rho)+n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\cos\theta}\right)^2\times$$
$$\left(\frac{n^{0}_{\omega}\sin\alpha'_{\omega}\cos(\theta'^{e}_{2\omega}+\rho)-n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\,F_x}{\cos(\theta'^{e}_{2\omega}+\rho)+n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\cos\theta}\right)^2 E'^{2}_{f}+$$
$$\frac{c}{8\pi}\left(\frac{2\,n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\cos(\theta'^{e}_{2\omega}+\rho)}{\cos(\theta'^{e}_{2\omega}+\rho)+n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\cos\theta}\right)\times$$
$$\left(\frac{n^{0}_{\omega}\sin\alpha'_{\omega}\cos(\theta'^{e}_{2\omega}+\rho)+n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\,F_x}{\cos(\theta'^{e}_{2\omega}+\rho)+n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\cos\theta}\right)\times$$
$$\left(\frac{n^{0}_{\omega}\sin\alpha'_{\omega}\cos\theta+F_x}{\cos(\theta'^{e}_{2\omega}+\rho)+n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\cos\theta}\right)\times E'^{2}_{f}\sin^2\left(\frac{\pi L}{2\,l_c(\theta)}\right),$$

avec

$$l_c(\theta)=\frac{\lambda}{4\left|n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\theta'^{e}_{2\omega}-n^{0}_{\omega}\cos\theta'_{\omega}\right|}.$$

Le premier terme est constant, son amplitude est plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle du deuxième terme. On reconnaît dans l'expression de la partie non oscillante le flux harmonique réfléchi par le premier dioptre multiplié par le coefficient de transmission du deuxième dioptre. Ce terme décrit les effets de surface qui sont indépendants de l'épaisseur de matériau traversée dans la mesure où, comme nous l'avons supposé, l'absorption est nulle aux deux fréquences.

Le deuxième terme oscille en fonction de l'épaisseur de la lame L ; il décrit les interférences entre ondes libres et ondes forcées ; c'est de loin le plus important et nous négligerons dans ce qui suit le terme constant.

Deux valeurs particulières de l'angle entre la direction de propagation et l'axe optique méritent un examen plus approfondi :

a) $\alpha'_{2\omega}=\pi/2$,

b) si elle existe, la valeur $\alpha'_{2\omega}=\alpha'_{m}$, telle que $n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{m})=n^{0}_{\omega}$.

a) *Configuration « isotrope »* $\alpha'_{2\omega}=\pi/2$.

La plupart des paramètres prennent des valeurs particulières. L'indice à la fréquence 2ω est indépendant de la direction de propagation dans le plan perpendiculaire à l'axe optique, et la direction de propagation de l'énergie est confondue avec celle de la phase.

$$n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})=n^{e}_{2\omega},\qquad \rho=0,\qquad F_x=1,$$

$$E'_{f}=-\frac{4\pi\,d_{36}\,t^{2}_{\omega}\,E^{2}_{\omega}\sin 2\beta}{(n^{e}_{2\omega})^2-(n^{0}_{\omega})^2},$$

$$(I.59)\quad \bullet\quad I_{2\omega}=\frac{c}{8\pi}\left(\frac{2\,n^{e}_{2\omega}\cos\theta'^{e}_{2\omega}}{\cos\theta'^{e}_{2\omega}+n^{e}_{2\omega}\cos\theta}\right)\times$$
$$\left(\frac{n^{0}_{\omega}\cos\theta'^{e}_{2\omega}+n^{e}_{2\omega}}{\cos\theta'^{e}_{2\omega}+n^{e}_{2\omega}\cos\theta}\right)\left(\frac{n^{0}_{\omega}\cos\theta+1}{\cos\theta'^{e}_{2\omega}+n^{e}_{2\omega}\cos\theta}\right)\times$$
$$E'^{2}_{f}\sin^2\left(\frac{\pi L}{2\,l_c(\theta)}\right),$$

avec

$$l_c(\theta)=\frac{\lambda}{4\left|n^{e}_{2\omega}\cos\theta'^{e}_{2\omega}-n^{0}_{\omega}\cos\theta'_{\omega}\right|}.$$

L'interférence est du même type que celle qui apparaît dans les milieux isotropes. En particulier, lors d'une rotation autour de l'axe optique, l'intensité harmonique oscillera, mais la valeur de l'indice à la fréquence 2ω intervenant dans la longueur de cohérence et dans E'_{f} conserve une valeur fixe. Cette configuration est particulièrement intéressante pour étudier les matériaux uniaxes sans être gêné par les variations de l'indice extraordinaire.

b) *Configuration de l'accord de phase.*

Si les vitesses de propagation du fondamental et de l'harmonique peuvent être rendues égales, le transfert d'énergie du fondamental sur l'harmonique est considérablement augmenté. L'utilisation de la biréfringence pour compenser la dispersion d'un matériau est due à Maker *et al.* [12] et à Giordmaine [13]. Il s'agit de réaliser la condition $n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})=n^{0}_{\omega}$. Soient θ_m, $\theta'_m=\theta'_{\omega}=\theta'_{2\omega}$ et α'_m les valeurs des angles d'incidence, de réfraction et de la direction de propagation de la phase avec l'axe optique lorsque cette condition est réalisée.

D'après la formule (I.58), la partie oscillante de $I_{2\omega}$ peut se mettre sous la forme suivante :

$$(I.60)\quad I_{2\omega}=\frac{c}{8\pi}\,T\,E'^{2}_{f}\sin^2\left(\frac{2\pi L}{\lambda}\left(n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2})\cos\theta'^{e}_{2\omega}-n^{0}_{\omega}\cos\theta'^{0}_{\omega}\right)\right),$$

avec

$$T=(2\,n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\cos(\theta'^{e}_{2\omega}+\rho)(n^{0}_{\omega}\sin\alpha'_{\omega}\cos(\theta'^{e}_{2\omega}+\rho)+n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\,F_x)(n^{0}_{\omega}\sin\alpha'_{\omega}\cos\theta+F_x)/(\cos(\theta'^{e}_{2\omega}+\rho)+n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\cos\rho\cos\theta)^3$$

$$E'_{f}=-\frac{4\pi\,d_{36}\,t^{2}_{\omega}\,E^{2}_{\omega}\sin 2\beta}{(n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{\omega}))^2-(n^{0}_{\omega})^2}\left(\frac{n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{\omega})}{n^{e}_{2\omega}}\right)^2.$$

Lorsque $\theta\to\theta_m$, $(n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{\omega})-n^{0}_{\omega})$ et $(n^{e}_{2\omega}(\alpha'_{2\omega})\times\cos\theta'^{e}_{2\omega}-n^{0}_{\omega}\cos\theta'^{0}_{\omega})$ tendent tous deux vers zéro) mais leur rapport a une limite finie, si bien que l'intensité harmonique a aussi une limite finie, proportionnelle au carré de l'épaisseur de la lame.

$$(I.61)\quad \bullet\quad I_{2\omega}(\theta_m)=\left(\frac{2\pi\,d_{36}\,t^{2}_{\omega}\,E^{2}_{\omega}\sin 2\beta}{n^{0}_{\omega}}\left(\frac{n^{0}_{\omega}}{n^{e}_{\omega}}\right)^2\right)^2\times$$
$$T_{\theta_m}\frac{1}{(1-n^{0}_{\omega}\operatorname{tg}\rho\operatorname{tg}\theta'_m)^2}\left(\frac{2\pi L}{\lambda\cos\theta'_m}\right)^2.$$

La limite de F_x pour $\theta=\theta_m$ est :

$$F_x=\sin\alpha'_m\cos\theta'_m+\left(1-\left(\frac{n^{0}_{2\omega}}{n^{0}_{\omega}}\right)^2\right)^2\cos\alpha'_m\sin\theta'_m$$
$$\approx\sin\alpha'_m\cos\theta'_m,$$

de sorte que :

$$T_{\theta_m}\approx\sin^2\alpha'_m\,2n^{0}_{\omega}\cos\rho\cos(\theta'_m+\rho)(n^{0}_{\omega}\cos(\theta'_m+\rho)+n^{0}_{\omega}\cos\rho\cos\theta'_m)(n^{0}_{\omega}\cos\theta_m+\cos\theta'_m)/(\cos(\theta'_m+\rho)+n\cos\rho\cos\theta_m)^3.$$

Le coefficient non linéaire efficace est donc :

$$d_{\text{eff}} = d_{36}\left(\frac{n_\omega^0}{n_{2\omega}^e}\right)^2 \sin\alpha'_m .$$

Le facteur correctif $(1 - n_\omega^0 \operatorname{tg}\rho \operatorname{tg}\theta'_m)^{-2}$ décrit le fait que la dispersion qui intervient dans la longueur de cohérence et celle qui intervient dans l'amplitude de l'onde forcée ne correspondent pas aux mêmes directions. En pratique, on cherche à avoir une direction de propagation à l'accord de phase qui soit proche de la normale de l'échantillon ; l'influence de ce terme est alors négligeable.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons analysé avec précision la génération de second harmonique dans un matériau non linéaire. Nous avons exprimé, dans tous les cas importants rencontrés en pratique, l'intensité à la fréquence harmonique sortant du cristal non linéaire sous forme d'expressions présentant le maximum de simplicité compatible avec une exploitation correcte des résultats. De plus, la forme condensée sous laquelle sont mis les résultats permet de suivre très facilement les conséquences du choix des paramètres expérimentaux et donc d'adapter ceux-ci.

En dehors de la configuration de l'accord de phase, une expérience complète de génération de second harmonique doit permettre d'atteindre deux paramètres principaux caractérisant le matériau étudié : la dispersion des indices entre le fondamental et l'harmonique, qui détermine la longueur sur laquelle l'effet est cumulatif, et la susceptibilité du deuxième ordre, qui définit la grandeur de l'effet non linéaire. Nous avons montré que pour un cristal transparent, la puissance harmonique générée par un pinceau cylindrique dans un cristal limité par deux dioptres plans peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\text{(I.62)}\quad \Phi_{2\omega} = K\frac{d_{\text{eff}}^2}{(n_{2\omega}^2 - n_\omega^2)^2}\left(1 - \mathrm{F}\left(\frac{\pi\Lambda}{l_c(\theta)}\right)\cos\left(\frac{\pi L}{l_c(\theta)}\right)\right).$$

Pour pouvoir déduire des résultats expérimentaux les valeurs de d_{eff} et de $(n_{2\omega} - n_\omega)$, on doit observer plusieurs oscillations de $\Phi_{2\omega}$. Ceci peut être obtenu de deux manières différentes. Soit en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau sur le cristal, soit en faisant varier l'épaisseur de cristal traversée. A chacune de ces possibilités correspond un type d'expérience et elle est adaptée à certain type de caractéristiques du matériau étudié.

a) Variation de l'angle d'incidence.

On obtient généralement cette variation en faisant tourner une lame à faces parallèles sur le trajet du faisceau laser. Il s'agit de la méthode des franges de Maker [13]. Alors : $\Lambda = 0$, $\mathrm{F}(\pi\Lambda/l_c(\theta) = 1)$, L est constant, $l_c(\theta)$ est variable. Si nous développons $l_c(\theta)$ au premier ordre en fonction de $\delta n = n_{2\omega} - n_\omega$, il vient :

$$\text{(I.63)}\quad l_c(\theta) \approx \frac{\lambda}{4\,\delta n}\cos\theta'_\omega = l_c\sqrt{1 - \sin^2\theta/n_\omega^2}) .$$

Le nombre d'oscillations observées lorsqu'on fait tourner le cristal de l'incidence rasante $\theta = \pi/2$ à l'incidence normale $\theta = 0$ est lié à la différence du nombre de longueurs de cohérence contenues dans L pour les deux incidences considérées. Le nombre de maximums de $\Phi_{2\omega}$ est donc :

$$\text{(I.64)}\quad N = \frac{L}{2l_c(\pi/2)} - \frac{L}{2l_c} = \frac{L}{2l_c}\left(\frac{1}{\sqrt{1 - 1/n_\omega^2}} - 1\right).$$

Lorsque la longueur de cohérence est grande et les indices élevés, ce nombre peut être trop faible pour permettre une mesure précise. Ce type d'expérience est donc adapté aux matériaux présentant une grande dispersion et des indices relativement faibles. Les oscillations de $\Phi_{2\omega}$ sont très facilement observables, car les minimums sont nuls, mais il est nécessaire de déduire des positions des minimums la valeur de la dispersion, ce paramètre n'étant pas directement accessible.

b) Variation de l'épaisseur du cristal traversé.

Il s'agit d'un type de mesures proposé pour la première fois par Jerphagnon [14]. On peut réaliser la variation de l'épaisseur de matériau traversé par le faisceau laser en déplaçant un prisme taillé dans le cristal, perpendiculairement à la direction de propagation du faisceau. Alors :

$$\Lambda \neq 0\,,\ 0 \leq \left|\mathrm{F}(\pi\Lambda/l_c(\theta))\right| \leq 1,\ l_c(\theta)$$

est constant, L est variable. Ce genre d'expérience est particulièrement adapté aux matériaux présentant une dispersion faible et des indices élevés. De plus, la forme des échantillons élimine les effets dus aux réflexions multiples. Cependant, le paramètre directement accessible à l'expérience est $l_c(\theta)$ et pour déterminer la différence $n_{2\omega} - n_\omega$, plusieurs enregistrements avec des angles d'incidence différents sont généralement nécessaires.

Signalons que l'amplitude des oscillations diminue rapidement et peut même disparaître lorsque $\pi\Lambda/l_c(\theta)$ croît. Si les indices de réfraction sont connus avec une précision suffisante, par exemple par des mesures directes, on peut utiliser la disparition des franges pour effectuer des mesures rapides. Cet effet de moyenne spatiale dû à un angle de prisme élevé a été utilisé par A. Savage [15] pour comparer des matériaux connus comme le quartz et l'ADP.

Dans les mesures que nous avons effectuées, nous avons utilisé la méthode des franges de Maker dans la génération d'harmonique du proche infrarouge vers

le visible, et la méthode du prisme dans l'infrarouge moyen où les longueurs de cohérence sont de plusieurs dizaines de microns. Dans l'exploitation des résultats expérimentaux, nous avons utilisé les analyses développées dans ce chapitre.

CHAPITRE II

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous décrivons les montages expérimentaux réalisés pour effectuer les mesures de la susceptibilité du deuxième ordre. Nous avons utilisé comme source de lumière cohérente deux lasers dont les fréquences d'émission couvrent le proche infrarouge et l'infrarouge moyen. En général, les longueurs de cohérence dans l'infrarouge proche ne dépassent pas quelques microns, alors que dans l'infrarouge moyen, elles sont plutôt de l'ordre de cent microns. Dans les mesures en dehors de l'accord de phase, nous avons choisi, conformément aux résultats du chapitre premier, de faire varier l'épaisseur de matériau traversée en déplaçant transversalement au faisceau laser un échantillon prismatique dans tous les cas où la longueur de cohérence est comparable au diamètre du faisceau. Par contre, pour les longueurs de cohérence très faibles devant le diamètre du faisceau, nous avons utilisé des lames à faces parallèles et réalisé le montage classique des franges de Maker.

Toutes les mesures effectuées sont des mesures relatives. Nous donnons en fin de chapitre un bref rappel des principales caractéristiques des matériaux utilisés comme référence.

I. MESURES DES PROPRIÉTÉS NON LINÉAIRES DANS L'INFRAROUGE MOYEN

I.1. Le laser.

La source de lumière cohérente utilisée est un laser à gaz carbonique qui a été réalisé au laboratoire. L'étude spectroscopique de l'anhydride carbonique [16, 17, 18] montre que plusieurs transitions *vibrationnelles* remplissent les conditions d'existence d'une émission stimulée. La figure 17 présente un diagramme schématique des principaux niveaux d'énergie de la molécule de gaz carbonique. Chacun de ces niveaux *vibrationnels* a une structure rotationnelle. Les transitions entre niveaux *vibrationnels* présentent donc des structures assez complexes ; à cause des règles de sélection, elles se subdivisent en deux branches R et P. A titre d'exemple, la structure rotationnelle de

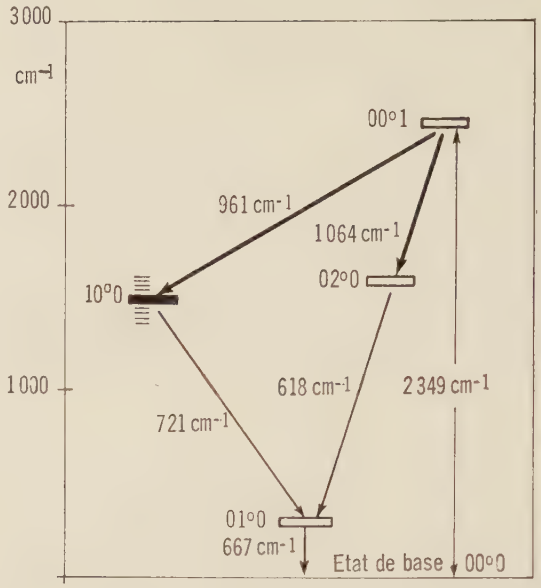


FIG. 17. — Diagramme des niveaux d'énergie de la molécule de CO_2.

la transition $00^01 \rightarrow (10^00, 02^00)_I$ est représentée sur la figure 18.

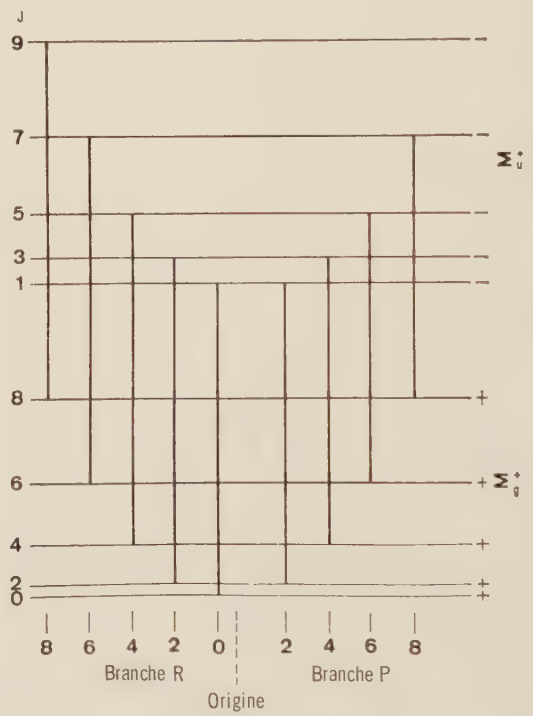


FIG. 18. — Structure rotationnelle de la transition laser du CO_2 00° 1 → (10°0,020).

Dans le tableau III sont rassemblés les nombres d'onde et de longueurs d'onde des transitions de vibration-rotation dont le gain est suffisant pour permettre facilement l'émission laser. Le maximum d'intensité a lieu pour les quatre branches au voisinage d'un nombre quantique $J = 20$. Le gain est plus élevé dans la branche P que dans la branche R.

TABLEAU III

Fréquences des transitions de vibration-rotation de la molécule CO_2 au voisinage de l'amplitude maximale

$00^01 - 10^00$				J	$00^01 - 02^00$			
P		R			P		R	
σ (cm^{-1})	λ (μ)	σ (cm^{-1})	λ (μ)		σ (cm^{-1})	λ (μ)	σ (cm^{-1})	λ (μ)
947,78	10,551			16	1 050,45	9,519		
946,00	10,571	974,62	10,260	18	1 048,66	9,536	1 077,30	9,282
944,20	10,591	975,94	10,246	20	1 046,86	9,552	1 078,59	9,271
942,39	10,611	977,21	10,233	22	1 045,02	9,569	1 079,85	9,261
940,55	10,632			24	1 043,16	9,586		

Si aucun dispositif n'est introduit dans la cavité laser, l'émission peut être observée simultanément sur plusieurs fréquences. On observe en général :

5 raies de la branche P $00^01 \rightarrow 10^00$, $\lambda \approx 10{,}6\ \mu$,
1 raie de la branche R $00^01 \rightarrow 10^00$, $\lambda \approx 10{,}3\ \mu$,
5 raies de la branche P $00^01 \rightarrow 02^00$, $\lambda \approx 9{,}6\ \mu$,
1 raie de la branche R $00^01 \rightarrow 02^00$, $\lambda \approx 9{,}3\ \mu$.

La durée de vie du niveau supérieur [19] : $\tau \approx 1{,}5$ ms est assez longue pour permettre un fonctionnement en régime déclenché à taux de répétition élevé. Afin de disposer de puissances élevées, nous avons réalisé un laser fonctionnant en régime déclenché. Le déclenchement a été obtenu par rotation d'un des miroirs de la cavité. Il s'agit d'un miroir concave en acier-inox doré dont le rayon de courbure est $R = 400$ cm. La cavité optique peut être fermée en un temps très court. Suivant la vitesse de rotation du miroir, on peut obtenir des impulsions de durée variant entre 100 et 200 ns. Les puissances crêtes en régime déclenché sont au moins cent fois supérieures à celles des lasers continus, avec cependant des puissances moyennes faibles de l'ordre de 50 mW.

Pour éviter une diminution de la pression partielle de CO_2 par décomposition de l'anhydre carbonique dans la décharge excitatrice, on fait circuler le mélange gazeux à l'aide d'une pompe primaire à débit important : 30 m^3/h. Les proportions de gaz : CO_2, N_2, He sont ajustables en cours de fonctionnement, ce qui permet d'optimaliser le gain en fonction de la vitesse de rotation du miroir.

La largeur Doppler de la transition est de l'ordre de 75 MHz ; en choisissant une cavité de longueur L inférieure à 200 cm (l'espacement entre modes $c/2L$ est alors de 75 MHz), il est possible de faire osciller la cavité sur un seul mode longitudinal.

Les caractéristiques spatiales des modes transverses sont déterminées par la géométrie de la cavité. Soient R_1 et R_2 les rayons de courbure des miroirs, et d la distance qui les sépare. La condition de stabilité du résonateur s'écrit [20] :

$$0 < \left(1 - \frac{d}{R_1}\right)\left(1 - \frac{d}{R_2}\right) < 1 .$$

Pour se placer au centre de la zone de stabilité, on peut choisir une géométrie plan-focal $R_1 = \infty$, $R_2 \approx 2\,d$. Cette configuration exige peu de précision sur les valeurs des rayons de courbure et sur la longueur de la cavité ; de plus, elle est peu sensible à de légers défauts d'alignement.

La structure du mode émis est la même que pour un résonateur confocal de paramètres $R_1 = R_2 = d'$, avec $d' = 2\,d$. De plus, en choisissant comme miroir de sortie le miroir plan, on peut utiliser le faisceau dans la zone où la divergence est la plus faible.

Les paramètres du faisceau dans le mode TEM_{00} sont :

$$b^2 = 2\,R\,d' - d'^2, \quad W_0^2 = \frac{b\lambda}{2\pi} .$$

Soit pour $R = 400$ cm et $d'/2 = 200$ cm :

$$b = 400 \text{ cm}, \qquad W_0 = 2{,}4 \text{ mm}.$$

L'utilisation de diaphragmes et un réglage optique parfait permettent la stabilisation d'un laser continu sur un mode TEM_{00q}. Pour un laser déclenché, la stabilisation sur un mode simple est beaucoup plus difficile à réaliser.

Les principales causes d'instabilité sont les suivantes :

— le gain du milieu amplificateur est très important et le fonctionnement a lieu en régime de saturation. Etant donné la haute valeur du gain, les impulsions lumineuses font un nombre restreint de trajets dans la cavité (une dizaine d'aller-retour). Par suite, il peut y avoir oscillation même avec un alignement optique imparfait ;

— la tolérance angulaire est suffisante pour qu'en dessous d'une certaine vitesse de rotation du miroir de déclenchement, il puisse y avoir croissance successive de deux impulsions [21]. Pour une vitesse de rotation de 100 tours par seconde, pendant la durée moyenne d'une impulsion 200 ns, l'axe du miroir tourne de $1{,}25.10^{-4}$ rad, ce qui correspond à un déplacement linéaire de la trace de cet axe sur le miroir de sortie de 250 μ.

On pourrait songer à éliminer cet inconvénient en augmentant la vitesse de rotation du miroir. Mais on

est en pratique rapidement limité par les défauts d'équilibrage toujours existants, qui font que le miroir tournant ne se trouve pas rigoureusement dans la même position à chaque tour. Les caractéristiques géométriques de la cavité ne sont alors plus constantes.

Afin d'obtenir une oscillation sur un mode TEM_{00q} en même temps qu'une seule impulsion par tour de miroir, il faut pouvoir régler indépendamment le diamètre du faisceau et l'instant de fermeture de la cavité. Pour cela, on utilise un jeu de diaphragmes rectangulaires [21] (Fig. 19). L'écartement des lames

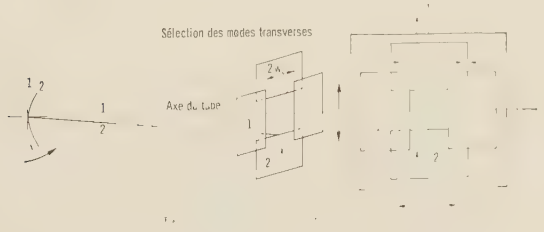


Fig. 19. — Mise en place du diaphragme.

du diaphragme n° 1 est réglé de manière à être très légèrement supérieur au diamètre du mode TEM_{00} dans le plan du diaphragme. Les pertes par diffraction ainsi introduites sur les modes d'ordre supérieur sont suffisantes pour permettre la croissance préférentielle du mode TEM_{00}. Le deuxième diaphragme permet de faire en sorte qu'une seule impulsion ait le temps de croître à chacun des tours du miroir.

Pour vérifier que la distribution d'énergie est bien gaussienne, nous avons analysé le faisceau à l'aide d'un détecteur protégé par un diaphragme très petit (diamètre 1 mm). La figure 20 donne la répartition

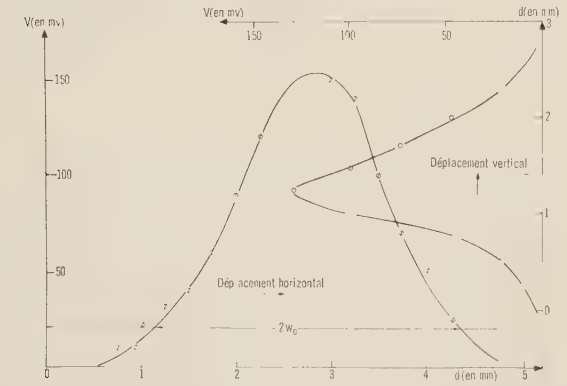


Fig. 20. — Répartition spatiale de l'énergie dans le faisceau laser.

spatiale d'énergie du faisceau dans le plan de rotation du miroir et dans le plan perpendiculaire.

Il apparaît que l'on ne peut pas obtenir une oscillation répétitive sur le mode TEM_{00}, mais plutôt que l'on obtient une superposition d'impulsions de structures voisines, dont la répartition spatiale moyenne dans le temps est à peu près gaussienne et dont les paramètres sont proches de ceux du mode TEM_{00}.

Pour sélectionner parmi les fréquences possibles d'émission une fréquence unique, il faut introduire dans la cavité un système dispersif. La sélectivité du dispositif est définie par la pupille de l'ensemble miroirs, tube laser, diaphragmes et par la dispersion du système introduit dans la cavité.

Le choix de la géométrie de la cavité est imposé par le souci de faire osciller le laser sur le mode TEM_{00} ou sur les modes très proches. Ceci définit un diamètre de faisceau de 3 à 5 mm. L'écart entre deux raies correspondant à deux transitions de vibration-rotation est $\delta\lambda = 0{,}02\ \mu$. Pour que deux raies soient séparées après un trajet de 200 cm correspondant à la longueur de la cavité, la dispersion doit être suffisante pour séparer les faisceaux correspondant aux deux fréquences de 5 mm à cette distance. Soit une dispersion supérieure à 0,125 rad/μ. Cette dispersion a été obtenue par utilisation d'un réseau original (*) de 150 t/mm à l'angle de Blaze à 10 μ et placé à l'extrémité de la cavité (montage Littrow). La mise en service est très simple et il est possible de sélectionner une série de raies d'émission entre 9,3 μ et 10, 6 μ sans difficulté.

Enfin, pour compenser le gain du milieu actif, lorsqu'on passe d'une fréquence à une autre, nous avons utilisé comme miroir de sortie une lame de germanium traitée, dont le coefficient de réflexion varie de $\mathcal{R} = 75\ \%$ pour $\lambda = 9{,}3\ \mu$ à $\mathcal{R} = 65\ \%$ pour $\lambda = 10{,}6\ \mu$. Ceci permet d'obtenir une puissance à peu près constante sur les différentes raies (entre 1 kW et 5 kW).

I.2. Le montage expérimental.

Le schéma général de l'expérience est donné figure 21. Malgré les fenêtres à incidence de Brewster qui ferment le tube à gaz, la polarisation du faisceau n'est pas parfaitement linéaire. La polarisation du faisceau émis est parachevée par une lame de silicium sous incidence de Brewster. La portion résiduelle polarisée perpendiculairement ($\approx$ 1 %) est reprise par un miroir et focalisée par une cellule (**) à alliage HgTe-CdTe ayant un maximum de sensibilité vers 10 μ. L'impulsion électrique fournie par cette cellule sert de déclenchement pour synchroniser l'électronique de détection. Après traversée de la lame de silicium, la lumière est focalisée sur l'échantillon, puis refocalisée sur une cellule (**) à antimoniure d'indium, protégée par un filtre en VIR 3 qui ne laisse passer que le rayonnement harmonique. L'optique utilisée est en chlorure de sodium. Le signal fourni par la cellule InSb est retardé, amplifié, puis enregistré après mise en forme dans un échantillonneur à porte déclenché par l'impulsion provenant de la cellule HgTe-CdTe.

Suivant le type d'expérience, l'échantillon à étudier est soit une lame à faces parallèles animée d'un

(*) Jobin-Yvon.
(**) SAT.

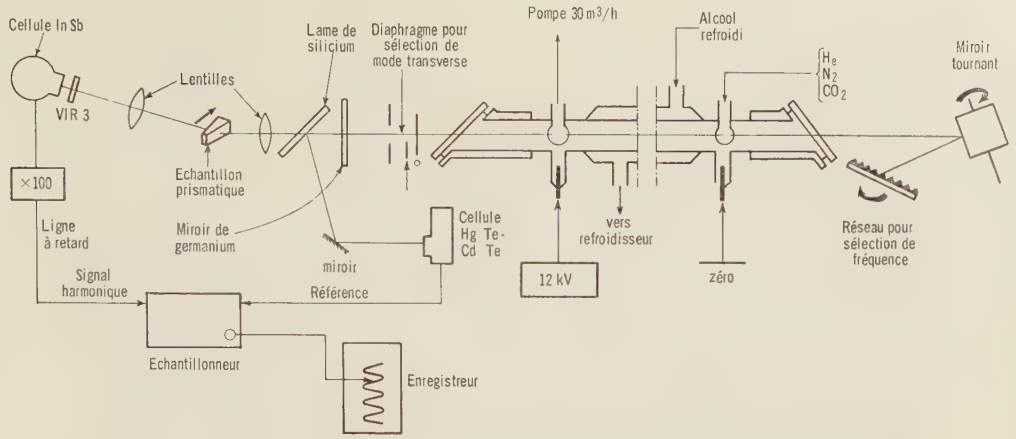


FIG. 21. — Schéma de principe du montage expérimental dans l'infrarouge moyen.

mouvement de rotation très lent, soit un prisme animé d'un mouvement de translation. Les deux mouvements sont uniformes et correspondent donc à un facteur de proportionalité près à la vitesse de défilement de l'enregistreur.

Dans toutes nos expériences, les lentilles utilisées ont des distances focales suffisamment grandes pour que le paramètre confocal du faisceau focalisé soit de plusieurs centimètres dans l'air et donc grand devant les dimensions des échantillons étudiés (généralement de l'ordre de quelques millimètres).

La figure 22 donne une vue d'ensemble du montage expérimental ; les figures 23 et 24 représentent le détail du dispositif de détection et de mesure.

II. MESURES DES PROPRIÉTÉS NON LINÉAIRES DANS LE VISIBLE ET LE PROCHE INFRAROUGE

II.1. Le laser.

Le laser est un modèle classique (*), dont certaines caractéristiques ont été modifiées pour l'adapter aux expériences de mesures des non-linéarités. Le milieu est un barreau de grenat d'yttrium et d'aluminium ($3\ Y_2O_3.5\ Al_2O_3$.YAG), dopé au néodyme, de 5 cm de longueur et 3 mm de diamètre. Le montage du pompage optique est classique, le barreau et une lampe au krypton sont placés aux foyers d'une cavité en forme de cylindre elliptique poli et doré. Le barreau, la lampe et l'ellipse sont refroidis par une circulation d'eau dont la température est réglable.

La cavité optique est plan concave. Le rayon de courbure du miroir concave est $R = 100$ cm. La distance entre miroirs est de 30 cm. Les coefficients de réflexion sont $r = 99$ % pour le miroir tournant et $r = 96$ % pour le miroir plan. Le laser fonctionne en régime déclenché, le miroir plan est le miroir tournant.

Après des modifications apportées à la longueur de la cavité et à l'alimentation du moteur entraînant le miroir afin de pouvoir ajuster la vitesse de rotation, les caractéristiques de la source sont les suivantes :

$$b = 91{,}5 \text{ cm}, \qquad W_0 = 394\ \mu,$$

puissance crête 1 kW, durée des impulsions ≈ 100 ns, taux de répétition 200 Hz.

II.2. Le montage expérimental.

Le schéma du montage expérimental est représenté figure 25. Dans son principe, il est très semblable à celui utilisé dans l'infrarouge moyen. La seule différence notable est que l'échantillon et le système de détection doivent être isolés de la lumière ambiante.

Une lame de silice fondue interposée sur le faisceau permet de prélever une faible partie de l'impulsion lumineuse (4 %), qui est détectée par une cellule (*) à couche S 1. Le signal fourni par cette cellule est destiné à déclencher le système électronique de mise en forme de la détection. La lumière émise par le laser n'est pas polarisée ; la polarisation linéaire du faisceau est obtenue à l'aide d'un polariseur de Glan. L'échantillon et le montage assurant son mouvement sont situés dans une enceinte étanche à la lumière et munie d'une fenêtre protégée par un filtre (**) ne laissant passer que des longueurs d'onde supérieures à 0,85 μ. Le faisceau peut être ainsi focalisé sur l'échantillon par une lentille placée à l'extérieur de la boîte étanche, sans que la détection soit gênée par la lumière visible ambiante. Après l'échantillon peuvent être placés un filtre à large bande et un filtre interférentiel permettant d'isoler l'harmonique, puis des atténuateurs et des polariseurs pour analyser la vibration de l'harmonique avant qu'il ne

(*) Fabriqué par la C.G.E.

(*) Radiotechnique 150 CV.
(**) Schott.

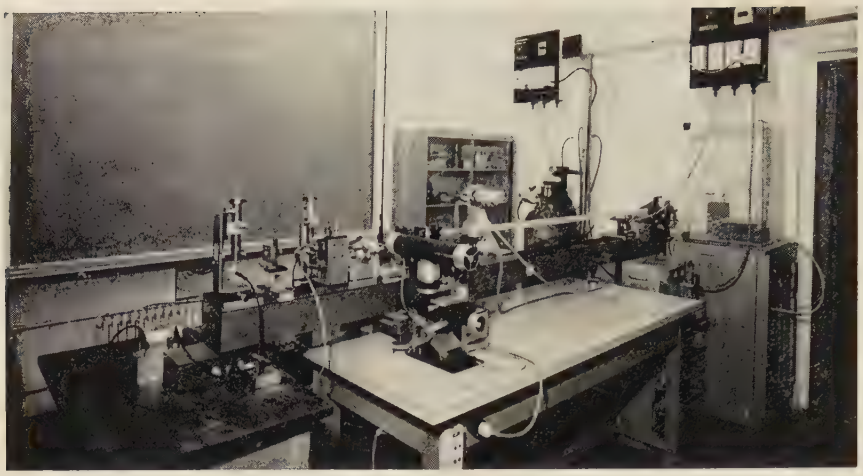


Fig. 22. — Vue d'ensemble du montage expérimental dans l'infrarouge moyen.

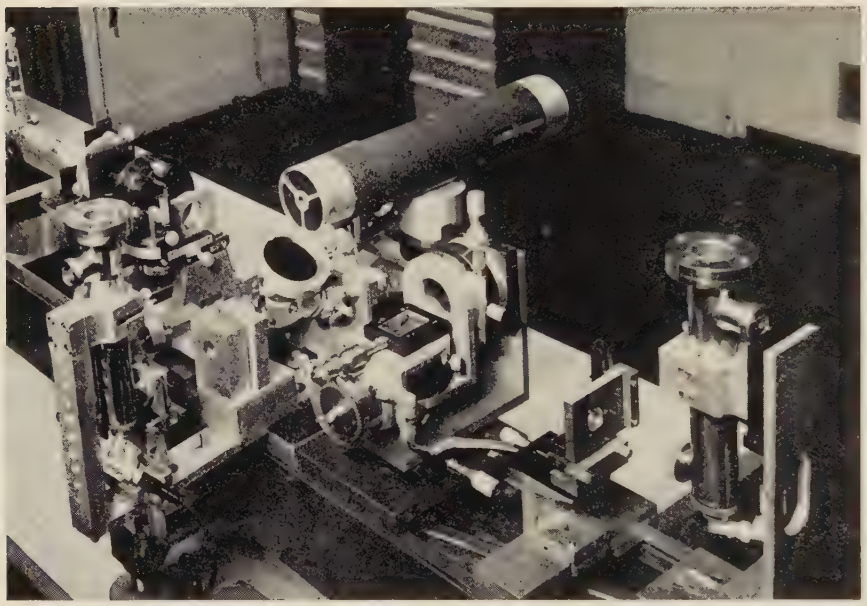


Fig. 23. — Détails des dispositifs de mesure des susceptibilités non linéaires.

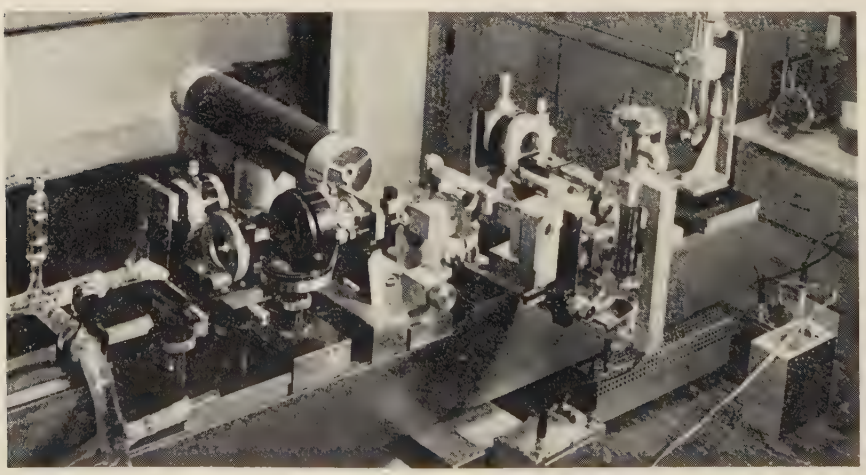


Fig. 24. — Détails des dispositifs de mesure des susceptibilités non linéaires.

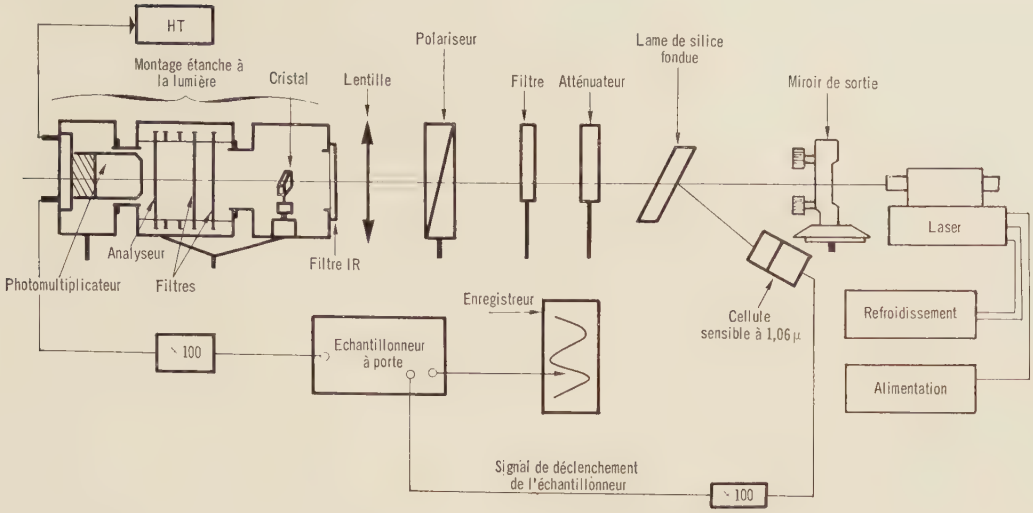


FIG. 25. — Schéma de principe du montage expérimental dans le proche infrarouge.

soit détecté par un photomultiplicateur (*) à couche S 11. Le signal fourni par le photomultiplicateur est amplifié, puis retardé et finalement mis en forme par l'échantillonneur à porte avant d'être enregistré.

La figure 26 montre une vue d'ensemble du montage expérimental.

sont interprétables que si l'on connaît exactement la répartition spatiale de l'énergie, et en pratique, l'on est obligé d'utiliser des lasers fonctionnant dans un mode TEM_{00} parfaitement pur. De plus, les mesures de puissance sur des séries d'impulsions de puissance crête très élevée, mais dont la puissance moyenne est faible, sont très ardues à effectuer correctement. Enfin,

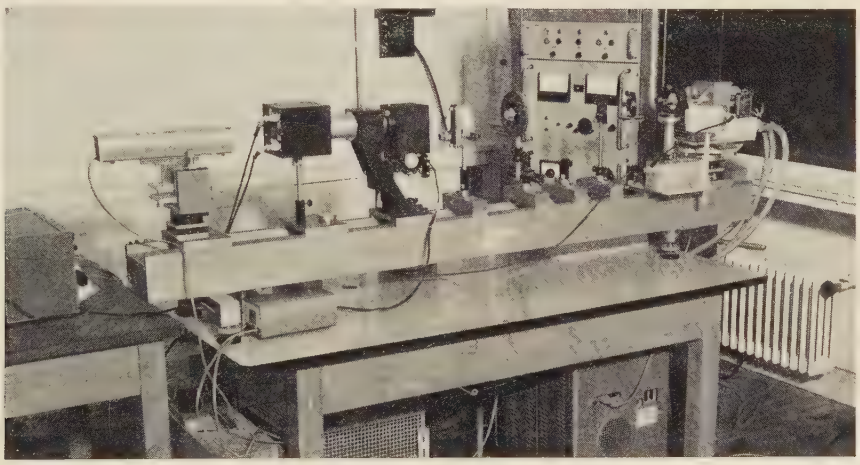


FIG. 26. — Vue d'ensemble du montage expérimental dans l'infrarouge.

III. PRINCIPE DES MESURES ET MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE

Pour effectuer des mesures absolues de la susceptibilité du deuxième ordre, il est nécessaire de résoudre des problèmes très difficiles de mesure de puissance. Il faut, en effet, mesurer et comparer les puissances du fondamental et de l'harmonique. Les mesures ne

(*) Radiotechnique 53 AVP.

en dehors des mesures dans les conditions de l'accord de phase, le rapport de la puissance du faisceau harmonique à la puissance du faisceau fondamental est très faible (10^{-6} à 10^{-12}) ; la mesure absolue dans des gammes spectrales différentes de puissances dont les valeurs sont si éloignées, est pratiquement impossible avec une précision suffisante.

Par contre, les mesures relatives sont beaucoup moins difficiles. En effet, on peut tolérer la présence de mélange de modes transverses, voire même en dehors de l'accord de phase des modes transverses de structures compliquées, dans la mesure où les

caractéristiques du faisceau ne sont pas modifiées lorsqu'on examine le cristal de référence et celui à étudier. Nous avons donc choisi de nous limiter à des mesures relatives.

Les matériaux qui peuvent servir d'étalons doivent satisfaire aux critères suivants :

a) avoir des caractéristiques linéaires et non-linéaires parfaitement connues ;

b) être disponibles sous forme de cristaux d'excellente qualité cristalline et optique ;

c) avoir des propriétés mécaniques telles que la taille et le polissage d'échantillons d'orientation donnée soient aisés et reproductibles.

Les quatre matériaux que nous avons retenus sont le quartz (α-SiO_2), le KDP (KH_2PO_4), l'arséniure de gallium (GaAs) et la proustite (Ag_3AsS_3). Les deux premiers sont transparents dans le visible et sont utilisés dans les expériences pour lesquelles la source est le laser YAG, alors que les deux derniers sont plus adaptés aux expériences avec le laser à gaz carbonique. Dans le KDP comme dans la proustite, les conditions d'accord de phase peuvent être réalisées.

Nous résumons dans le tableau IV les principales caractéristiques de ces matériaux.

Dans une cavité résonnante ouverte, le champ électrique a une direction de propagation qui est l'axe des miroirs, soit oz. Les lignes locales de propagation sont des hyperboles et les surfaces de phase constante des ellipsoïdes orthogonaux à ces hyperboles (voir Fig. A-1.1). L'amplitude du champ a la forme suivante :

$$\text{(A-1.1)}\quad E_{pq}(x,y,z) = E_0 \frac{W_0}{W(z)} H_p\left(\frac{x\sqrt{2}}{W(z)}\right) \times H_q\left(\frac{y\sqrt{2}}{W(z)}\right) \exp\left(-\frac{x^2+y^2}{W^2(z)}\right).$$

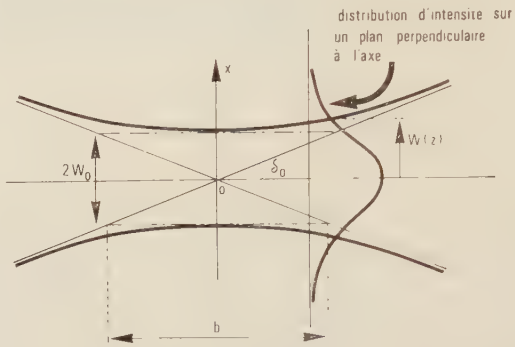


Fig. A1-1. — Paramètres définissant un faisceau gaussien.

Tableau IV

Caractéristiques des matériaux de référence

Matériau Groupe ponctuel	Domaine de transparence	λ_ω $\lambda_{2\omega}$	Indice de réfraction	Longueur de cohérence	Susceptilité non linéaire
α — SiO_2 32	0,4 μ → 4,5 μ	1,064 μ → 0,532 μ	n^0_ω = 1,53413 $n^e_{2\omega}$ = 1,54702	[11,22] 20,65 ± 0,05 μ	[23] d_{11} = 1,2.10^{-9} ues
KH_2PO_4 42m	0,25 μ → 1,7 μ	1,064 μ → 0,532 μ	n^0_ω = 1,49375 $n^e_{2\omega}$ = 1,47045	[11,22] 11,43 ± 0,02 μ accord de phase	[23] d_{36} = 1,5.10^{-9} ues
GaAs 43m	0,9 μ → 16 μ	10,6 μ → 5,3 μ	[24] n^0_ω = 3,3216 $n^e_{2\omega}$ = 3,3183	[25] 107 ± 5 μ	[25] d_{14} = (320 ± 100).10^{-9} ues
Ag_3AsS_3 3m	0,7 μ → 14 μ	10,6 μ → 5,3 μ	[26] n^0_ω = 2,6969 $n^0_{2\omega}$ = 2,7288 n^e_ω = 2,4950 $n^e_{2\omega}$ = 2,5154	accord de phase	[27] d_{31} = (45).10^{-9} ues d_{22} = (75).10^{-9} ues

Annexe A-1

Rappels concernant les modes propres des résonateurs optiques

Les cavités résonnantes des oscillateurs optiques sont généralement formées de deux miroirs plans ou sphériques, dont les axes sont confondus. De telles structures ont été étudiées avec beaucoup de précision, en particulier par Fox et Li [28], Boyd et Gordon [29], Boyd et Kogelnick [30]. Nous nous bornerons à donner un certain nombre de résultats sans démonstration.

Dans cette formule, nous avons utilisé les notations définies ci-dessous :

$H_n(x)$: polynôme d'Hermite d'ordre n de la variable x,

$W(z)$: diamètre du faisceau à l'ordonnée z, égal à $W_0\left(1 + \frac{4z^2}{b^2}\right)^{1/2}$,

W_0 : diamètre minimal du faisceau $\left(W_0^2 = \frac{b\lambda}{2\pi}\right)$,

b : paramètre confocal du résonateur défini en fonction de la distance entre miroirs et des rayons de courbure.

Le mode fondamental $p = q = 0$, souvent appelé *mode gaussien*, est le plus important pour de multiples

raisons en optique non linéaire. Nous donnons donc un maximum de résultats le concernant, mais il convient de remarquer que tout ce que nous dirons au sujet des variations de W (z) s'étend sans modification aux modes d'ordres supérieurs (Kogelnick et Li [20]). Pour le *mode gaussien*, l'amplitude du champ s'écrit :

$$\text{(A-1.2)} \quad E_{00}(x, y, z) = E_0 \frac{W_0}{W(z)} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{W^2(z)}\right).$$

Pour les résonateurs schématisés sur les figures A-1.2, on peut montrer que $b^2 = 2\,Rd - d^2$. La transfor-

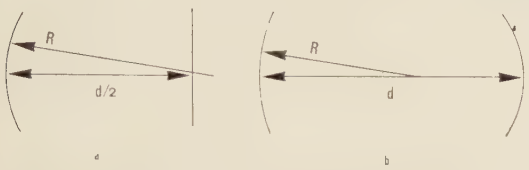


Fig. A1-2. — Paramètres définissant un résonateur optique.

mation d'un faisceau gaussien par une lentille de focale f donne un autre faisceau gaussien dont les paramètres sont :

$$W_0' = \frac{f\lambda}{\pi W_0}, \qquad b' = \frac{4 f^2}{b}.$$

Lorsqu'un tel faisceau pénètre dans un milieu d'indice n, il se transforme en un autre faisceau gaussien de paramètres :

$W_0'' = W_0$, $b'' = b'n$, si le matériau est dans la région de focalisation,

$W_0'' \quad \frac{W_0'}{\sqrt{n}}$, $b'' = b'$, si le matériau est dans la région de divergence.

Comme le montre la figure A-1.1, la longueur b représente le domaine dans lequel le faisceau gaussien peut être assimilé à un faisceau d'ondes planes. La quasi-totalité de l'énergie est située à l'intérieur d'un cylindre de diamètre $2\,W_0$.

Nous donnons dans le tableau A-I des paramètres typiques des lasers utilisés dans nos expériences et ceux des faisceaux correspondants, justifiant ainsi nos approximations.

Annexe A-2

Solution particulière des équations de Maxwell avec une source constante

Ce problème a été étudié par Bloembergen et Pershan [1], Pershan [8], ainsi que par Kleinman [31]. Il s'agit de trouver une solution particulière de l'équation :

$$\text{(A-2.1)} \quad \nabla \times \nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c^2} \varepsilon_\Omega \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}.$$

Dans cette relation, $\varepsilon_\Omega = I + 4\pi\,\chi_\Omega$ est le tenseur de permittivité du milieu. La source $\vec{P}$ a la forme suivante :

$$\vec{P} = pP \exp \mathbf{i}\left(n \frac{\Omega}{c} s - \Omega t\right),$$

où n est un nombre que caractérise l'onde de polarisation et n'a *a priori* aucun rapport avec les indices du milieu à la fréquence Ω. Nous cherchons une solution ayant même phase que $\vec{P}$, donc de la forme :

$$\vec{E} = eE \exp \mathbf{i}\left(n \frac{\Omega}{c} s - \Omega t\right).$$

L'équation (A-2.1) s'écrit alors :

$$\text{(A-2.2)} \quad n^2 I(s \times (s \times e)\, E + \varepsilon_\Omega\, eE = -4\pi\, pP,$$

$$\text{(A-2.3)} \quad (\varepsilon_\Omega - n^2 I)\, eE + n^2 I\,(s\,e)\,\mathrm{E}\,s = -4\pi\, pP.$$

Nous définissons le tenseur η par la relation : $\eta = \varepsilon_\Omega - n^2 I$, et nous supposerons qu'il est inversible (c'est-à-dire que n n'est pas un des indices du milieu à la fréquence Ω). Si l'onde cherchée est transverse ($s \perp e$), la solution de (A-2.3) est évidente ; nous sommes ainsi conduits à considérer la partie transverse de e et la partie parallèle à s et à poser :

$$\text{(A-2.4)} \quad eE = -4\pi P \eta^{-1} p + a \eta^{-1} s,$$

où a est un scalaire à déterminer. Si l'on introduit (A-2.4) dans l'équation (A-2.3), il vient :

$$a = +4\pi P n^2 \frac{I s \eta^{-1} p}{1 + n^2 I s \eta^{-1} s},$$

$$\text{(A-2.5)} \quad eE = -4\pi P\left(\eta^{-1} p - \frac{n^2 I s \eta^{-1} p}{1 + n^2 I s \eta^{-1} s} \eta^{-1} s\right).$$

Nous allons développer les calculs dans les cas particuliers étudiés au chapitre premier.

1. Matériaux isotropes.

Soit n_Ω la valeur de l'indice pour la fréquence considérée $\varepsilon_\Omega = n_\Omega^2 I$. La formule (A-2.5) s'écrit :

$$\text{(A-2.6)} \quad eE = -\frac{4\pi P}{n_\Omega^2 - n^2}\left(p - \frac{n^2}{n_\Omega^2}(s\,p)\,s\right).$$

Tableau A-I

Laser CO_2	$R = 400$ cm, $d/2 = 250$ cm,	W_0 2,55 mm,	b 386 cm
	Focalisation par une lentille de 20 cm de focale	$W_0' \approx 265\ \mu$	$b' \approx$ 4 cm
Laser YAG (Nd^{+++})	$R = 100$ cm, $d/2 = 12$ cm,	$W_0 = 330\ \mu$,	$b = 65$ cm
	Focalisation par une lentille de 10 cm de focale	$W_0' \approx 100$	$b' \approx$ 6 cm

2. Matériaux uniaxes.

Dans les axes cristallins, le tenseur de permittivité a la forme suivante :

$$\varepsilon_\Omega = \begin{pmatrix} n^{02} & 0 & 0 \\ 0 & n^{02} & 0 \\ 0 & 0 & n^{e2} \end{pmatrix},$$

n^0 et n^e sont les indices ordinaire et extraordinaire du matériau. Les notations sont les mêmes que celles utilisées au premier chapitre et correspondent à la figure 10.

Dans le plan de section principale, la direction de propagation de la phase a lieu suivant le vecteur $\vec{s} = Z \cos\alpha' + \sin\alpha'$. Nous envisageons plusieurs cas possibles pour la direction de la polarisation non linéaire.

L'indice extraordinaire pour l'onde considérée est $n^e(\alpha')$:

$$\frac{1}{n^{e2}(\alpha')} = \frac{\cos^2\alpha'}{n^{02}} + \frac{\sin\alpha'}{n^{e2}}.$$

a) Polarisation non linéaire parallèle à l'axe optique $p = Z$.

$$e\,E = -\frac{4\pi P}{n^{e2}(\alpha') - n^2} \frac{n^e(\alpha')}{n^{e2}} \left(p - \frac{n^2}{n^{02}} (s\ p)\ s \right).$$

b) Polarisation non linéaire perpendiculaire à l'axe optique $p \perp Z$.

L'expression la plus générale de l'onde forcée est :

$$e\,E = -4\pi P \left(\frac{1}{n^{02} - n^2} p - (s\ p) \left(\frac{n\, n^{e2}(\alpha')}{n^e\, n^0} \right)^2 \times \right.$$
$$\left. \frac{\cos\alpha'}{n^{e2} - n^2} Z + \frac{\sin\alpha'}{n^{02} - n^2} \sin\beta X + \cos\beta Y) \right) \right).$$

A titre d'exemple, considérons deux cas particuliers.

1) $p = X$, $\beta = \pi/2$.

$$e\,E = -\frac{4\pi P}{n^{e2}(\alpha') - n^2} \frac{n^{e2}(\alpha')}{n^{02}} \left(p - \frac{n^2}{n^{e2}} (s\ p)\ s \right).$$

2) $p = Y$, $\beta = \pi/2$.

$$e\,E = -\frac{4\pi P}{n^{02} - n^2} p.$$

ANNEXE A-3

Calcul des flux à la fréquence 2 ω

1. Rappels de certaines propriétés des fonctions de Bessel.

$$J_0(\tau) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \exp(i\tau\cos\alpha)\, d\alpha, \quad t\,J_1(t) \int_0^t \tau\, J_0(\tau) d\tau,$$

$$J_0(\tau) = J_0(-\tau), \qquad J_1(t^*) = J_1^*(t).$$

Nous définissons des fonctions auxiliaires par les formules suivantes :

$$F(t) = 2\,J_1(\tau)/t,$$

$$F^+(t) = \frac{1}{2} (F(t) + F(t^*)) = \mathrm{Re}\,(F(t)),$$

$$F^-(t) = \frac{1}{2i} (F(t) - F(t^*)) = \mathrm{Im}\,(F(t)).$$

Les variables τ et t sont réelles ou complexes. La courbe représentative de la fonction F (*t*) pour des valeurs réelles de la variable comprises entre 0 et 10 est donnée figure A-3.1.

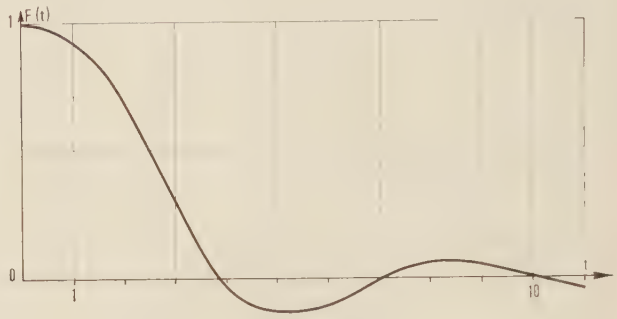


FIG. A-3-1. — Courbe représentative de la fonction F (*t*).

2. Calcul des intégrales intervenant dans les flux.

1. *Milieux transparents.*

Dans l'approximation que nous avons faite, toutes les variables ayant pour indice ω et celles ayant pour indice 2 ω sont confondues dans toutes les expressions où elles n'apparaissent pas sous forme de différences. La surface Σ_I à travers laquelle le faisceau sort du prisme est une ellipse de centre Ω et d'axe 2 W_0 et (2 W_0/cos θ) (cos θ′/cos φ′). Considérons la direction Ω*z*′ faisant un angle ψ avec la normale au deuxième dioptre, tel que cos ψ = cos θ (cos φ′/cos θ′). Le cylindre de génératrice parallèle à Ω*z*′ s'appuyant sur Σ_I a pour section droite un cercle de diamètre 2 W_0. Au minimum de déviation, ce cylindre est confondu avec le pinceau lumineux sortant du prisme. Nous effectuons nos calculs dans le système de coordonnées cylindriques d'axe Ω*z*′, et nous utiliserons comme intermédiaire le système Ω*x*′ *z*′ *y*′ (0*y* // 0*y*′, $\widehat{(0z', 0z)}$ = ψ − *S* (voir Fig. A-3.2). Dans ce système, l'équation du deuxième dioptre est $z' = -x'\ \mathrm{tg}\,\psi$, l'élément de surface sur ce plan est $d\sigma = \rho\,(d\rho\ d\alpha/\cos\psi)$, et $z = L - (\sin S/\cos\psi)\,\rho\cos\alpha$, où *L* est la cote de Ω. D'après (I.28), le vecteur de Poynting $\vec{S_T}$ se présente sous la forme d'une somme de trois termes ; on peut donc décomposer le flux $\Phi_{2\omega}$ en trois parties :

$$\Phi_1 = \frac{c}{8\pi} (D\, t_\omega^2\, T_{2\omega}\, A_1\, E_\omega^2)^2 \cos\varphi'' \int_{\Sigma_I} \rho\, \frac{d\rho\ d\alpha}{\cos\psi},$$

$$\Phi_L = \frac{c}{8\pi} (D\, t_\omega^2\, T_\omega\, E_\omega^2)^2 \cos\varphi'' \int_{\Sigma_I} \rho\, \frac{d\rho\ d\alpha}{\cos\psi},$$

$$\Phi_I = \frac{c}{8\pi} (D\, t_\omega^2\, E_\omega^2)^2\, 2\cos\varphi''\, A_1\, T_\omega\, T_{2\omega} \int_{\Sigma_I} \cos\left(\frac{\pi}{l_c} z\right) \times$$
$$\rho\, \frac{d\rho\ d\alpha}{\cos\psi}.$$

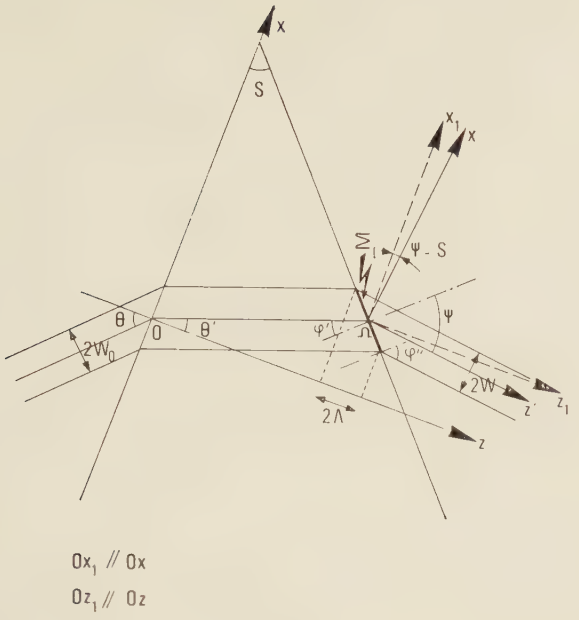


FIG. A3-2. — Différents paramètres intervenant dans le calcul du flux harmonique.

Les intégrales intervenant dans Φ_L et Φ_1 sont égales à $\pi W^2/\cos\psi$. Le calcul du flux d'interférence se ramène à celui de l'intégrale suivante :

$$I = \int_0^{W_0}\int_0^{2\pi} \cos\frac{\pi}{l_c}\left(L - \frac{\sin S}{\cos\psi}\,\rho\cos\alpha\right)\,\rho\,d\rho\,d\alpha\,.$$

Nous utilisons les relations suivantes :

$$\int_0^{2\pi} \sin\left|\frac{\pi}{l_c}\,\frac{\sin S}{\cos\psi}\,\rho\,\cos\alpha\right|\,d\alpha = 0,$$

$$\int_0^{2\pi} \cos\left(\frac{\pi}{l_c}\,\frac{\sin S}{\cos\psi}\,\rho\cos\alpha\right)d\alpha = 2\pi\,J_0\left(\frac{\pi}{l_c}\,\frac{\sin S}{\cos\psi}\,\rho\right),$$

$$2\pi\int_0^{W_0} J_0\left(\frac{\pi}{l_c}\,\frac{\sin S}{\cos\psi}\,\rho\right)\rho\,d\rho = 2\pi\,W_0^2\,J_1\left(\frac{\pi\Lambda}{l_c}\right)\Big/\frac{\pi\Lambda}{l_c}.$$

Le paramètre $\Lambda = W_0(\sin S/\cos\psi)$ a une interprétation physique immédiate ; $2\,\Lambda$ est la projection du grand axe de Σ_I sur oz ; c'est donc la variation de cote sur l'extension du faisceau. Les trois termes du flux s'écrivent :

$$\Phi_I = \frac{c}{8\pi}\,(D\,t_\omega^2\,E_\omega^2\,A_1\,T_{2\omega})^2\,\frac{\cos\varphi''}{\cos\psi}\,\pi\,W_0^2,$$

$$\Phi_L = \frac{c}{8\pi}\,(D\,t_\omega^2\,E_\omega^2\,T_\omega^2)^2\,\frac{\cos\varphi''}{\cos\psi}\,\pi\,W_0^2,$$

$$\Phi_I = \frac{c}{8\pi}\,(D\,t_\omega^2\,E_\omega^2)^2\,A_1\,T_{2\omega}\,T_\omega\,\frac{2\cos\varphi''}{\cos\psi}\,\pi\,W_0^2\times \mathrm{F}\left(\frac{\pi\Lambda}{l_c}\right)\cos\left(\frac{\pi L}{l_c}\right).$$

Au minimum de déviation $\psi = \varphi'' = \theta$. Nous introduisons les infiniment petits ε, η et β par les relations :

$$T = T_{2\omega} = T_\omega(1+\varepsilon)\quad,\quad A_1 + 1 = \eta\,,$$
$$\cos\varphi'' = \cos\varphi''_{2\omega} = (1+2\beta)\cos\varphi''_\omega\,,$$

$$\Phi_{2\omega} = \frac{c}{8\pi}\,(D\,t_\omega^2\,T\,E_\omega^2)^2\,2\pi\,W_0^2\,(1+\eta+\beta+\varepsilon)\times\left(1 - \mathrm{F}\left|\frac{\pi\Lambda}{l_c}\right|\cos\left(\frac{\pi L}{l_c}\right)\right).$$

2. *Milieux absorbants.*

Dans l'annexe A-4, nous montrons que pour des matériaux légèrement transparents dont l'indice complexe est $\boldsymbol{n} = n(1 + \mathbf{i}\varkappa)$, la phase d'une onde plane s'écrit :

$$\mathbf{i}\,\vec{k}'\,\vec{r} = \mathbf{i}\,\frac{\Omega}{c}\,(nx\sin\theta' + nz\cos\theta') - \frac{\Omega}{c}\,\frac{n\varkappa}{\cos\theta'}\,z.$$

Le vecteur de Poynting en un point du deuxième dioptre s'exprime par la formule (I.39) :

$$\vec{S}_T(R) = \frac{c}{8\pi}\,(D\,t_\omega^2\,E_\omega^2)^2\left(s''_L\,T_\omega^2\exp(-2\gamma_\omega z) + s''_1\,T_{2\omega}^2\,A_1^2\exp(-\gamma_{2\omega}z) + (s''_L + s''_1)\,T_\omega\,T_{2\omega}\,A_1\times\exp\left(-\left(\gamma_\omega + \frac{1}{2}\,\gamma_{2\omega}\right)z\right)\cos\left(\frac{\pi z}{l_c(\theta)}\right)\right).$$

Les coefficients d'absorption efficace γ_ω et $\gamma_{2\omega}$ sont définis en annexe A-4. Sur la surface Σ_I :

$$z = L - \frac{\sin S}{\cos\psi}\,\rho\,\cos\alpha\,.$$

On peut comme au paragraphe précédent décomposer le flux $\Phi_{2\omega}$ en trois parties :

$$\Phi_1 = \frac{c}{8\pi}\,(D\,t_\omega^2\,T_{2\omega}\,A_1\,E_\omega^2)^2\cos\varphi''\exp(-\gamma_{2\omega}L)\times\int_{\Sigma_1}\exp\left(\gamma_{2\omega}\,\frac{\sin S}{\cos\psi}\,\rho\,\cos\alpha\right)\frac{\rho\,d\rho\,d\alpha}{\cos\psi}\,,$$

$$\Phi_L = \frac{c}{8\pi}\,(D\,t_\omega^2\,T_\omega\,E_\omega^2)^2\,\cos\varphi''\,\exp\,(-2\,\gamma_\omega L)\times\int_{\Sigma_1}\exp\left(2\gamma_\omega\,\frac{\sin S}{\cos\psi}\,\rho\,\cos\alpha\right)\frac{\rho\,d\rho\,d\alpha}{\cos\psi}\,,$$

$$\Phi_I = \frac{c}{8\pi}\,(D\,t_\omega^2\,E_\omega^2)\,2\cos\varphi''\,A_1\,T_\omega\,T_{2\omega}\times\exp\left(-\left(\gamma_\omega + \frac{1}{2}\,\gamma_{2\omega}\right)L\right)\int_{\Sigma_1}\exp\left(\left(\gamma_\omega + \frac{1}{2}\,\gamma_{2\omega}\right)\times\frac{\sin S}{\cos\psi}\,\rho\cos\alpha\right)\cos\left(\frac{\pi}{l_c}\left(L - \rho\cos\alpha\,\frac{\sin S}{\cos\psi}\right)\right)\frac{\rho\,d\rho\,d\alpha}{\cos\psi}.$$

Les intégrales sont du même type que celles calculées au paragraphe précédent, mais avec des arguments complexes. On trouve que :

$$\Phi_1 = \frac{c}{8\pi}\,(D\,T_{2\omega}\,A_1\,t_\omega^2\,E_\omega^2)^2\,\frac{\cos\varphi''}{\cos\psi}\,\pi\,W_0^2\times\exp(-\gamma_{2\omega}L)\,\mathrm{F}(-\mathbf{i}\,\gamma_{2\omega}\,\Lambda),$$

$$\Phi_L = \frac{c}{8\pi}\,(D\,T_\omega\,t_\omega^2\,E_\omega^2)^2\,\frac{\cos\varphi''}{\cos\psi}\,\pi\,W_0^2\exp(-2\,\gamma_\omega L)\times\mathrm{F}(-2\mathbf{i}\,\gamma_\omega\,\Lambda),$$

$$\Phi_I = \frac{c}{8\pi}(D\, t_\omega^2\, E_\omega^2)^2\, A_1\, T_\omega\, T_{2\omega}\, \frac{2\cos\varphi''}{\cos\psi}\,\pi\, W_0^2 \times$$

$$\exp\left(-\left(\gamma_\omega + \frac{1}{2}\gamma_{2\omega}\right)L\right)\left(\cos\frac{\pi L}{l_c}\, F^+\left(\left(\frac{\pi}{l_c} - \mathbf{i}\left(\gamma_\omega + \frac{1}{2}\gamma_{2\omega}\right)\right)\Lambda\right) + \sin\frac{\pi L}{l_c}\, F^-\left(\left(\frac{\pi}{l_c} - \mathbf{i}\left(\gamma_\omega + \frac{1}{2}\gamma_{2\omega}\right)\right)\Lambda\right)\right).$$

Lorsqu'on se place au minimum de déviation et que l'on introduit les mêmes notations qu'au paragraphe précédent, il vient :

$$\Phi_{2\omega} = \frac{c}{8\pi}(D\, t_\omega^2\, T\, E_\omega^2)^2 \pi\, W_0^2 (1 + \eta + \beta + \varepsilon) \times$$

$$\Big\{\exp(-\gamma_{2\omega}L)\,F(-\mathbf{i}\gamma_{2\omega}\Lambda) + \exp(-2\gamma_\omega L)\,F(-2\mathbf{i}\gamma_\omega\Lambda) -$$

$$2\exp\left(-\left(\gamma_\omega + \frac{1}{2}\gamma_{2\omega}\right)L\right)\left(\cos\frac{\pi L}{l_c}\, F^+\left(\left(\frac{\pi}{l_c} - \mathbf{i}\left(\gamma_\omega + \frac{1}{2}\gamma_{2\omega}\right)\right)\Lambda\right) + \sin\frac{\pi L}{l_c}\, F^-\left(\left(\frac{\pi}{l_c} - \mathbf{i}\left(\gamma_\omega + \frac{1}{2}\gamma_{2\omega}\right)\right)\Lambda\right)\right)\Big\}.$$

Dans la plupart des expériences, on a utilisé des faisceaux focalisés de sorte que Λ (inférieur à 100 μ) est assez petit pour que $\gamma\Lambda$ soit négligeable devant l'unité.

De plus, pour les longueurs de cohérence généralement rencontrées $\pi/l_c \gg \gamma$, si bien que la formule ci-dessus peut en pratique être remplacée par :

$$\Phi_{2\omega} = \frac{c}{8\pi}(D\, t_\omega^2\, T\, E_\omega^2)^2 \pi\, W_0^2 \left(\exp(-\gamma_{2\omega}L) + \exp(-2\gamma_\omega L) - 2\exp\left(-\left(\gamma_\omega + \frac{1}{2}\gamma_{2\omega}\right)L\right) \times \cos\left(\frac{\pi L}{l_c(\theta)}\right) F\left(\frac{\pi\Lambda}{l_c(\theta)}\right)\right).$$

qui est d'un emploi beaucoup plus commode.

Annexe A-4

Rappels concernant l'optique des matériaux absorbants

On trouve dans de nombreux traités d'optique (par exemple Born et Wolf [32]) la théorie complète de l'électromagnétisme dans les milieux absorbants. Nous nous contenterons de rappeler quelques résultats nécessaires au développement du chapitre premier (§ I.6).

Les matériaux absorbants sont caractérisés par une atténuation exponentielle de l'intensité lumineuse pénétrant le milieu. On peut décrire l'optique de ces corps tout en conservant formellement les lois démontrées pour les matériaux transparents, Landau, Lifchitz [33], en généralisant la notion d'indice, qui est alors une grandeur complexe ; nous écrivons ainsi :

(A-4.1) $$\boldsymbol{n} = n(1 + \mathbf{i}\varkappa).$$

1. Réfraction d'une onde plane par un dioptre vide-matériau absorbant.

Une onde plane passe du vide où elle est représentée par $\vec{E}(\vec{r}, t) = e\,E \exp \mathbf{i}(\vec{k}\,\vec{r} - \Omega t)$, dans le milieu absorbant où $\vec{E}'(\vec{r}, t) = e'\,E' \exp \mathbf{i}(\vec{k'}\,\vec{r} - \Omega t)$, avec :

$$\vec{k} = \frac{\Omega}{c}\, s \quad \text{et} \quad \vec{k'} = \boldsymbol{n}\,\frac{\Omega}{c}\, s'.$$

Bien que les vecteurs $\vec{k'}$ et $\vec{s'}$ soient des grandeurs complexes, la traversée du dioptre s'effectue toujours de manière à ce que $\vec{k}_T = \vec{k'}_T$. De plus, on peut toujours choisir les axes tels que $k_y = k'_y = 0$, de sorte que :

$$s_x = \sin\theta \quad , \quad s'_x = \sin\theta' = \frac{1}{\boldsymbol{n}}\sin\theta,$$

$$s_y = 0 \quad , \quad s'_y = 0,$$

$$s_z = \cos\theta, \quad s'_z = \cos\theta' = \frac{1}{\boldsymbol{n}}\cos\theta\left(1 + \frac{\boldsymbol{n}^2 - 1}{\cos^2\theta}\right)^{1/2}.$$

La variation spatiale de la phase de l'onde réfractée peut se mettre sous la forme suivante :

(A-4.2) $$\vec{k'}\,\vec{r} = \frac{\Omega}{c}\left(x\sin\theta + z\cos\theta\left(1 + \frac{\boldsymbol{n}^2 - 1}{\cos^2\theta}\right)^{1/2}\right),$$

où l'on peut remarquer que l'influence de la partie complexe de l'indice se fait sentir sur la variation suivant $0z$ seulement. Si $\boldsymbol{n}$ est réel, on retrouve les lois habituelles. Il est commode de définir l'angle τ' par la relation :

$$\left(1 + \frac{\boldsymbol{n}^2 - 1}{\cos^2\theta}\right)^{1/2} = \frac{n}{\cos\theta}\left(\cos\tau' + \frac{\mathbf{i}\varkappa}{\cos\tau'}\right).$$

L'angle τ' est toujours réel ; en effet, il est défini par son cosinus, lui-même déterminé par l'équation bicarrée (A-4.3), dont les solutions sont toujours réelles et comprises entre 0 et 1.

(A-4.3) $$\cos^4\tau' - \left(1 - \varkappa^2 - \frac{\sin^2\theta}{n^2}\right)\cos^2\tau' - \varkappa^2 = 0.$$

Alors :

(A-4.4) $$\vec{k'}\,\vec{r} = \frac{\Omega}{c}\left(x\sin\theta + z\,n\cos\tau' + \mathbf{i}z\,\frac{n\varkappa}{\cos\tau'}\right).$$

Les surfaces équi-amplitude sont des plans parallèles au plan du dioptre. Les surfaces équi-phase sont des plans dont la direction des normales fait avec $0z$ un angle dont la tangente est $\sin\theta/n\cos\tau'$.

Les formules de Fresnel se dérivent de la même manière que pour les matériaux transparents. Mais les facteurs de réflexion R et de transmission T sont des grandeurs complexes. Dans le cas d'une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence, on peut écrire :

(A-4.5) $$R = r\,e^{\mathbf{i}\eta} = \frac{\cos\theta - (n\cos\tau' + \mathbf{i}\,n\varkappa/\cos\tau')}{\cos\theta + (n\cos\tau' + \mathbf{i}\,n\varkappa/\cos\tau')},$$

$$T = t\,e^{\mathbf{i}\chi} = \frac{2\cos\theta}{\cos\theta + (n\cos\tau' + \mathbf{i}\,n\varkappa/\cos\tau')}.$$

(A-4.6) $$t^2 = \frac{4\cos^2\theta}{(n^2\varkappa^2/\cos^2\tau') + (\cos\theta + n\cos\tau')^2},$$

$$\operatorname{tg}\chi = \frac{n\varkappa}{\cos\tau'(\cos\theta + n\cos\tau')}.$$

2. *Cas des matériaux légèrement absorbants.*

$\varkappa$ est petit devant l'unité et ses puissances sont négligeables.

$$\cos^2\tau' \approx 1 - \frac{\sin^2\theta}{n^2} + 0(\varkappa^2).$$

Si l'absorption était nulle, l'angle de réfraction θ' serait tel que : $\sin\theta' = \sin\theta/n$. Donc $\tau' \approx \theta'$ et :

$$\exp(\mathbf{i}\vec{k'}\vec{r}) = \exp\left(\mathbf{i}\frac{\Omega}{c}(nx\sin\theta' + nz\cos\theta') - \frac{\Omega}{c}\frac{n\varkappa}{\cos\theta'}z\right).$$

Si l'on considère la propagation de la phase, tout se passe comme si le matériau était transparent. Par contre, l'amplitude de l'onde est une exponentielle décroissante en fonction de la profondeur de pénétration.

Le coefficient d'absorption efficace est :

$$\gamma_\Omega = \frac{2\Omega}{c}\frac{n\varkappa}{\cos\theta'}.$$

Le facteur de transmission est :

$$T = \frac{2\cos\theta'}{\cos\theta + n\cos\theta'}.$$

Pour de tels matériaux, les lois de l'optique des milieux transparents sont conservées ; la seule modification appréciable est due à l'atténuation exponentielle de l'amplitude de l'onde.

Annexe A-5

Conditions aux limites pour des ondes extraordinaires

Dans cette annexe, nous étendons le calcul du chapitre premier concernant les conditions aux limites à la surface d'un dioptre au cas des ondes extraordinaires. On suppose le dioptre normal à l'axe optique du matérieu.

Le rayonnement fondamental induit dans le diélectrique une ou plusieurs ondes forcées à la fréquence 2ω. Comme dans les cas précédents, l'écriture des conditions aux limites fixe l'amplitude d'une onde réfléchie et d'une onde libre dans le milieu. Soit ρ_j l'angle de la direction de propagation de la phase et de la direction de propagation de l'énergie pour la « j-ième » onde. S'il s'agit d'une onde forcée, ρ_j est donné par le tenseur de la susceptibilité du deuxième ordre du matériau et les indices, s'il s'agit d'une onde libre, par les indices seulement ; dans ce cas, en appelant α l'angle de l'axe optique et de la direction de propagation de la phase :

$$\operatorname{tg}\rho_j = \frac{n_j^{e2} - n_j^{o2}}{n_j^{o2}\operatorname{tg}\alpha + n_j^{e2}\operatorname{cotg}\alpha}.$$

Les composantes des vecteurs de polarisation et des vecteurs unitaires suivant la direction de propagation des phases sont données dans le tableau A-5.I.

Tableau A-5.I

	e^R	s^R	e'_j	s'_j
x	$-\cos\theta$	$\sin\theta$	$\cos(\theta'_j + \rho_j)$	$\sin\theta'_j$
y	0	0	0	0
z	$-\sin\theta$	$-\cos\theta$	$-\sin(\theta'_j + \rho_j)$	$\cos\theta'_j$

La continuité des composantes tangentielles des champs s'écrit :

(A-5.1) $$E^R e_x^R = \sum_j e'_{j,x} E'_j,$$

(A-5.2) $$E^R e_y^R = \sum_j e'_{j,y} E'_j,$$

(A-5.3) $$(s_y^R e_z^R - s_z^R e_y^R) E^R = \sum_j (s'_{j,y} e'_{j,z} - s'_{j,z} e'_{j,y}) n_j E'_j,$$

(A-5.4) $$(s_z^R e_x^R - s_z^R e_x^R) E^R = \sum_j (s'_{j,z} e'_{j,x} - s'_{j,x} e'_{j,z}) n_j E_j.$$

Avec des polarisations et des directions de propagation choisies, les relations (A-5.2) et (A-5.3) sont automatiquement vérifiées ; les deux autres relations s'écrivent :

(A-5.5) $$-E^R\cos\theta = \sum_j E'_j\cos(\theta'_j + \rho_j),$$

(A-5.6) $$E^R = +\sum_j n_j E'_j\cos\rho_j.$$

On cherche l'amplitude de l'onde libre E_1 qui est dans le matériau la seule inconnue, puisque les autres ondes sont définies par les sources.

(A-5.7) $$E_1 = -\sum_{j\neq m}\frac{\cos(\theta'_j + \rho_j) + n_j\cos\theta\cos\rho_j}{\cos(\theta'_m + \rho_m) + n_m\cos\theta\cos\rho_m}E'_j.$$

(A suivre.)

Manuscrit reçu le 5 *juin* 1972.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Bloembergen (N.), Pershan (P. S.). Light waves at the boundary of non linear media (Ondes lumineuses à la limite des milieux non linéaires). *Phys. rev.*, U. S. A. (15 oct. 1962), **128,** nº 2, pp. 606-622.

[2] Boyd (G. D.), Ashkin (A.), Dziedic (J. M.), Kleinman (D. A.). Second-harmonic generation of light with double refraction (Génération d'harmoniques d'ordre deux de la lumière en présence de la double réfraction). *Phys. rev.*, U. S. A. (15 févr. 1965), **137,** nº 4 A, pp. 1305-1320.

[3] Kleinman (D. A.), Ashkin (A.), Boyd (G. D.). Second-harmonic generation of light by focused laser beams (Génération de second harmonique en optique, par des faisceaux lasers focalisés). *Phys. rev.*, U. S. A. (6 mai 1966), **145,** nº 1, pp. 338-379.

[4] Boyd (G. D.), Kleinman (D. A.). Parametric interaction of focused gaussian light beams (Interaction paramétrique de faisceaux lumineux gaussiens focalisés). *J. appl. Phys.*, U. S. A. (juil. 1968), **39,** n° 8, pp. 3597-3639.

[5] Bjorkholm (J. E.). Optical second harmonic generation using a focused Gaussian beam (Génération d'harmoniques d'ordre deux utilisant un faisceau gaussien focalisé). *Phys. rev.*, U. S. A. (4 févr. 1966), **142,** n° 1, pp. 126-136.

[6] Bjorkholm (J. E.). Analysis of the doubly resonant optical parametric oscillator without power-dependent reflections (Analyse de l'oscillateur paramétrique optique à double résonance sans réflexions dépendante de la puissance). *I.E.E.E. J., QE,* U. S. A. (juin 1969), **5,** n° 6, pp. 293-295.

[7] François (G. E.), Siegman (A. E.). Effet of gaussian beam spread on phase velocity matching in cw optical second harmonique generation (Effet de l'ouverture des faisceaux gaussiens sur l'accord de phase dans la génération de second harmonique optique en régime continu). *Phys. rev.*, U. S. A. (5 juil. 1965), **139,** n° 1 A, pp. 4-9.

[8] Pershan (P. S.). Progress in optics (Progrès en optique). Volume 5, *John Wiley and son,* New York (1965), pp. 85-141.

[9] Armstrong (J. A.), Bloembergen (N.), Ducuing (J.), Pershan (P. S.). Interactions between light waves in a nonlinear dielectric (Interactions des ondes lumineuses dans un diélectrique non linéaire). *Phys. rev.*, U. S. A. (15 sept. 1962), **127,** n° 6, pp. 1918-1939.

[10] Bloembergen (N.), Simon (H. J.), Lee (C. H.). Total reflection phenomena in second-harmonic generation of light (Phénomène de réflexion totale dans la génération du second harmonique de la lumière). *Phys. rev.*, U. S. A. (15 mai 1969), **181,** n° 3, pp. 1261-1271.

[11] Jerphagnon (J.), Kurtz (S. K.). Maker fringes : a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals (Franges de Maker : comparaison détaillée de la théorie et de l'expérience pour des cristaux isotropes et uniaxes). *J. appl. Phys.*, U. S. A. (mars 1970), **41,** n° 4, pp. 1667-1681.

[12] Giordmaine (J. A.). Mixing of light beams in crystals (Mélange des rayons lumineux dans les cristaux). *Phys. rev. letters,* U. S. A. (1er janv. 1962), **8,** n° 1, pp. 19-20.

[13] Maker (P. D.), Terhune (R. W.), Nisenoff (M.), Savage (C. M.). Effet of dispersion and focusing on the production of optical harmonics (Effet de la dispersion et de la focalisation sur la production d'harmoniques optiques). *Phys. rev. letters,* U. S. A. (1er janv. 1962), **8,** n° 1, pp. 21-22.

[14] Jerphagnon (J.). Contribution à l'étude de certains phénomènes d'optique non linéaire. *Ann. télécommunic.,* Fr. (juil.-août 1968), **23,** n° 7-8, pp. 203-232.

[15] Savage (A.). Improved geometry for quantitative measurements of optical frequency doubling (Amélioration de la géométrie pour les mesures quantitatives de doublement des fréquences optiques). *J. appl. Phys.,* U. S. A. (avril 1965), **36,** n° 4, pp. 1496-1497.

[16] Patel (C. K. N.), Faust (W. L.), McFarlane (R. A.). Emission laser en régime continu sur les différentes transitions de vibration-rotation du CO_2. *Bull. Ann. Phys. Soc.* (1964), **9,** p. 500.

[17] Patel (C. K. N.). Continuous-wave laser action on vibrational-rotational transitions of CO_2 (Action d'un laser à ondes continues sur les transitions vibrations-rotations du CO_2). *Phys. rev.*, U. S. A. (30 nov. 1964), **136,** n° 5 A, pp. 1187-1193.

[18] Legay-Sommaire (N.), Henry (L.), Legay (F.). Réalisation d'un laser utilisant l'énergie de vibration des gaz excités par l'azote activé. *C.R. Acad. Sci., B,* Fr. (22 mars 1965), **260,** n° 12, pp. 3339-3342.

[19] Flynn (G. W.), Kovacs (M. A.), Rhodes (L. K.). Javan (A.). Vibrational and rotational studies using Q switching of molecular gas lasers (Etudes des vibrations et rotations à l'aide du déclenchement des lasers à gaz moléculaires). *Appl. phys. letters,* U. S. A. (1er févr. 1966), **8,** n° 3, pp. 63-65.

[20] Kogelnik (H.), Li (T.). Laser beams and resonators (Faisceaux de laser et cavités). *Appl. optics* (oct. 1966), **5,** n° 10, pp. 1550-1567.

[21] Arnold (D. H.), Hanna (D. C.). Transverse-mode selection of rotating-mirror Q switched lasers (Sélection en mode transverse des lasers déclenchés à miroir tournant). *Electronics letters,* G. B. (7 août 1969), **5,** n° 16, pp. 354-355.

[22] Jerphagnon (J.), Kurtz (S. K.). Optical non linear susceptibilities : accurate relative values for quartz ammonium dihydrogen phosphate and potassium dihydrogen phosphate (Susceptibilités en optique non linéaires, valeurs exactes relatives pour le quartz, les phosphates diacide d'ammonium et diacide de potassium). *Phys. rev.*, U. S. A. (15 févr. 1970), **1** *B,* n° 4, pp. 1739-1744.

[23] Kurtz (S. K.), Bechman (R.). Non linear dielectric susceptibiliites of crystals (Susceptibilités diélectriques non linéaires des cristaux). Landolt-Boïnstein, group 3, vol. 2, *Springer,* Berlin (1969), pp. 167-209.

[24] Marple (D. T. F.). Electron effective mass in ZnSe (Masse effective électronique dans ZnSe). *J. Appl. Phys.,* U. S. A. (1964), **35,** n° 6, pp. 1879-1882.

[25] McFee (J. M.), Boyd (G. D.), Schmid (P. H.). Redetermination of the nonlinear optical coefficients of Te and GaAs by comparison with Ag_3SbS_3. Redétermination des coefficients non linéaires optiques du tellure et de l'arséniure de gallium en comparaison avec la pyragerite). *Appl. Phys. letters,* U. S. A. (15 juil. 1970), **17,** n° 2, pp. 57-59.

[26] Hobden (M. V.). Dispersion of refractif indices of proustite)(Dispersion des indices de réfraction de la proustite). *Opto. électr.* (1969), **1,** p. 159.

[27] Hulme (K. F.), Jones (O.), Davies (P. H.), Hobden (M. V.). Synthetic proustite (Ag_3AsS_3) : A new crystal for optical mixing (Proustite synthétique Ag_3AsS_3 : un nouveau cristal pour un mélange d'ondes lumineuses). *Appl. phys. letters,* U. S. A. (15 févr. 1967), **10,** n° 4, pp. 133-135.

[28] Fox (A. G.), Li (T.). Resonant modes in a maser interferometer (Modes résonnants dans un interféromètre à maser). *Bell. Syst. tech. J.,* U. S. A. (mars 1961), **41,** n° 2, pp. 453-488.

[29] Boyd (G. D.), Gordon (J. P.). Confocal multimode resonator for millimeter through optical wave length masers (Résonateur multimode confocal pour des masers allant des ondes millimétriques aux ondes optiques). *Bell Syst. tech. J.,* U. S. A. (mars 1961), **41,** n° 2, pp. 489-508.

[30] Boyd (G. D.), Kogelnik (H.). Generalized confocal resonator theory (Théorie généralisée du résonateur confocal).*Bell Syst. tech. J.,* U. S. A. (juil. 1962), **41,** n° 4, pp. 1347-1369.

[31] Kleinman (D. A.). Theory of second harmonic generation of light (Théorie de la génération du second harmonique des ondes lumineuses). *Phys. rev.*, U. S. A. (15 nov. 1962), **128,** n° 4, pp. 1760-1775.

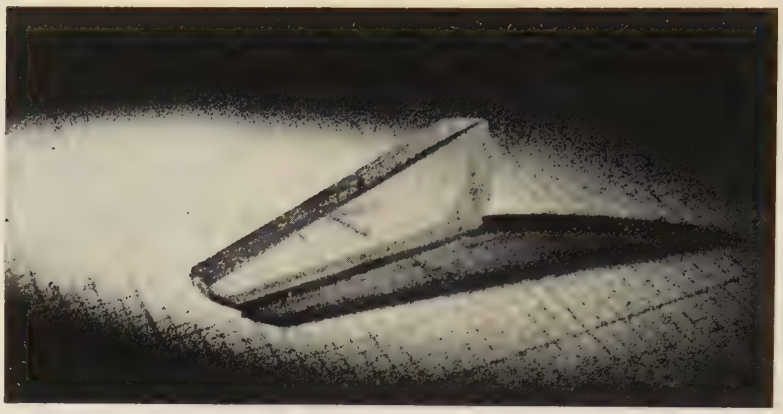
[32] Born (M.), Wolf (E.). Principles of optics (Les principes de l'optique). *Pergamon Press,* London (1959), 803 p.

[33] Landau (L. D.), Lifchitz (E. M.). Electrodynamics of continuous media (Electrodynamique des milieux continus). *Pergamon,* New York (1963), 417 p.

Le Directeur de la publication : Mme Y. Bournat

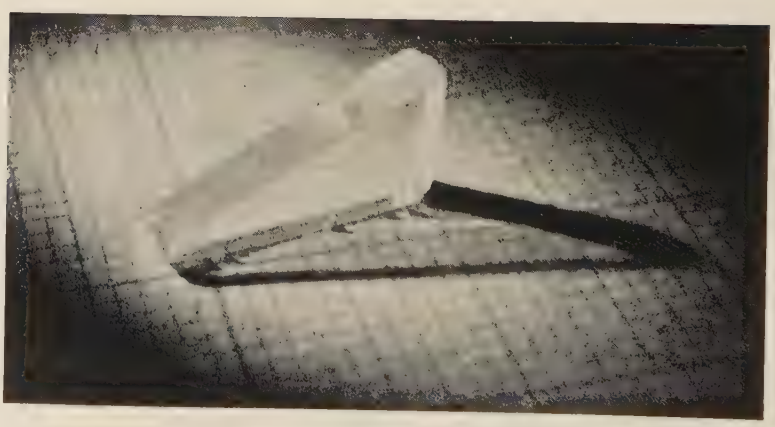
Imprimerie Jacques et Demontrond 26, rue Ernest-Renan - 25 - Besançon — *Published in France*
Dépôt légal 3e trimestre 1972, n° 8362

Cristal d'iodure cuivreux CuI.



Cristal de thiogallate d'argent $AgGaS_2$.

Cristal de chlorure cuivreux CuCl.



Extrait ANNALES DES TÉLÉCOMMUNICATIONS, tome 27, N[os] 9-10
septembre-octobre 1972

PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES LINÉAIRES ET NON LINÉAIRES DES CRISTAUX A STRUCTURE TÉTRAÉDRIQUE

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES PROPRIÉTÉS NON LINÉAIRES DES HALOGÉNURES DE CUIVRE ET DU THIOGALLATE D'ARGENT

par

Daniel Simon CHEMLA

Docteur ès sciences physiques *

RÉSUMÉ. — *L'auteur présente une étude expérimentale des propriétés non linéaires de certains cristaux à structure tétraédrique : les halogénures de cuivre, composés binaires à structure sphalérite de la famille I-VII et le thiogallate d'argent composé ternaire à structure chalcopyrite de la famille* $I\text{-}III\text{-}VI_2$.

PLAN. — • I : ***Propriétés linéaires et non linéaires des halogénures de cuivre.*** • *Introduction.* I.1. *Structure cristalline;* I.2. *Propriétés linéaires;* I.3. *Propriétés non linéaires;* I.4. *Possibilités d'accord de phase par biréfringence artificielle.* • II : ***Propriétés diélectriques des composés ternaires à structure chalcopyrite. Etude du thiogallate d'argent.*** • *Introduction.* II.1. *La structure tétraédrique ;* II.2. *Principales propriétés des composés ternaires à structure chalcopyrite;* II.3. *Propriétés linéaires et non linéaires du thiogallate d'argent;* II.4. *Test qualificatif sur quelques autres composés ternaires. Conclusion. Bibliographie* (53 réf.).

CHAPITRE I

PROPRIÉTÉS LINÉAIRES ET NON LINÉAIRES DES HALOGÉNURES DE CUIVRE

INTRODUCTION

La plus simple des structures cristallines qui présentent des propriétés non linéaires du deuxième ordre par effet dipolaire électrique est celle de la sphalérite (Fig. 1 a). De nombreux composés de formule générale A^NB^{8-N} cristallisent dans cette structure. Les propriétés non linéaires des semiconducteurs des familles III-V et II-VI ont largement été étudiées [1, 2, 3]. Ces corps présentent des susceptibilités du deuxième ordre élevées et des domaines de transparence étendus.

Les composés binaires de la famille I-VII : CuCl, CuBr, CuI, cristallisent également dans la structure de la sphalérite. On ignore presque tout de leurs propriétés non linéaires, puisque les seules données connues sont les résultats préliminaires de Jerphagnon *et al.* [4] concernant le chlorure cuivreux. Ces cristaux ont des liaisons interatomiques à caractère ionique très nettement marqué ; ils sont, de plus, pratiquement les seuls composés binaires à structure sphalérite dont la formule fasse intervenir un métal noble. Ces

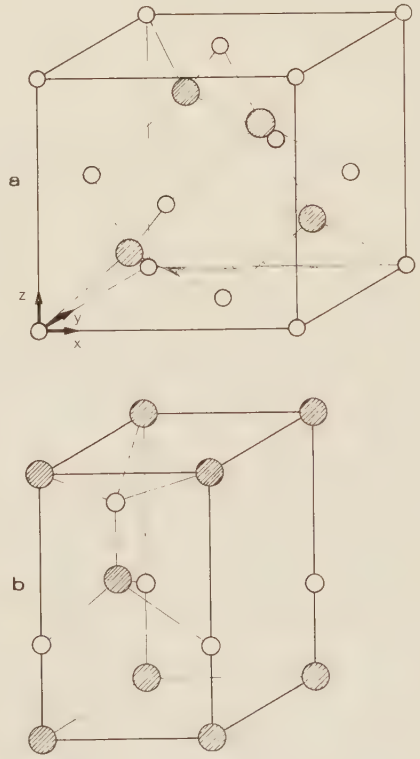


FIG. 1. — Structures tétraédriques des composés binaires. *a*) Sphalérite (B_3) ○ Zn, ◍ S ; *b*) Wurtzite (B_4) ○ Zn, ◍ S.

* Ingénieur contractuel au CNET, groupement PHYSIQUE ÉLECTRONIQUE ET COMPOSANTS, groupe OPTIQUE NON LINÉAIRE.

deux particularités peuvent leur conférer un comportement différent de celui des autres binaires.

Il est donc naturel d'étudier les propriétés diélectriques linéaires et non linéaires des halogénures cuivreux de manière à compléter l'ensemble des informations expérimentales relatives aux composés binaires tétraédraux.

Les cristaux ayant la structure de la sphalérite sont optiquement isotropes, ce qui interdit l'utilisation de la technique de Giordmaine-Maker pour réaliser l'accord de phase et les rend inutilisables dans les dispositifs paramétriques. Les halogénures de cuivre sont très peu dispersifs dans l'infrarouge moyen, les cristaux parfaits sont très résistants et, du fait de l'absence de centre de symétrie, ils présentent l'effet électro-optique linéaire. On peut donc espérer, comme l'ont proposé Jerphagnon et Schwab [5], induire dans ces cristaux une biréfringence artificielle par effet électro-optique et ainsi compenser la dispersion. Dans le même ordre d'idée, Gandrud [6] a proposé récemment de réaliser l'accord de phase dans le chlorure cuivreux en utilisant l'effet photoélastique. La possibilité de réaliser l'accord de phase par une biréfringence artificielle peut donner à ces composés un intérêt pratique certain, et nous a conduit à entreprendre l'étude détaillée de la dispersion des halogénures dans l'infrarouge moyen.

Les cristaux qui ont été utilisés dans nos expériences ont été fabriqués à l'Institut de Physique de Strasbourg par C. Schwab.

I.1. STRUCTURE CRISTALLINE

Les halogénures de cuivre présentent plusieurs phases cristallines. A basse température, ils cristallisent dans la structure de la sphalérite, groupe ponctuel $\bar{4}3\,m$. A température plus élevée, ils ont la structure de la wurtzite, groupe ponctuel 6 mm (Fig. 1 b). Les températures de transition sont 407° C pour CuCl, 391° C pour CuBr et 402° C pour CuI. Le bromure et l'iodure cuivreux présentent une autre transition de phase vers une structure cubique lacunaire pour des températures plus élevées (supérieures à 470° C pour CuBr et 440° C pour CuI).

Dans la phase stable, à basse température, les atomes de cuivre occupent les positions cristallographiques :

$$(4a) \quad \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \ \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \ \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \ \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$$

alors que les halogènes sont en positions :

$$(4b) \quad 0\ 0\ 0, \ 0\ \frac{1}{2}\frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2}\frac{1}{2}\ 0.$$

Chaque atome est le centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par quatre atomes de l'autre espèce. Les motifs élémentaires sont tous orientés de la même manière le long de l'axe 111 du cristal, d'où l'absence de centre de symétrie. Il est possible d'orienter de manière absolue ces cristaux, puisqu'il existe des familles de plans perpendiculaires à l'axe 111 et qui contiennent un seul type d'atome. Comme le motif élémentaire est un tétraèdre régulier, ces composés ne peuvent pas présenter de polarisation spontanée et ils sont optiquement isotropes. Les paramètres de maille de ces cristaux sont donnés tableau I.

Tableau I

Paramètres de maille des halogénures cuivreux

	CuCl	CuBr	CuI
a_0 (Å)	5,416	5,6905	6,051

I.2. PROPRIÉTÉS LINÉAIRES

Nos premières mesures sur les halogénures cuivreux concernent leur domaine de transparence. Ceux-ci sont très étendus. Les transitions électroniques ont lieu dans le proche ultra-violet, comme l'a démontré Cardona [7]. Les fréquences fondamentales de vibration ont été déterminées par Plendi *et al.* [8] ; elles se situent dans l'infrarouge assez lointain (Tableau II).

Tableau II

Fréquences fondamentales de transition électronique et de vibration des halogénures cuivreux

	CuCl (μ)	CuBr (μ)	CuI (μ)
λ_{elect}	0,38	0,41	0,39
λ_{vib}	58	73,5	80,5

Nous avons mesuré les coefficients d'absorption des trois halogénures entre 0,35 μ et 25 μ [9]. Les variations des coefficients d'absorption en fonction de la longueur d'onde sont données figure 2. Les trois composés sont transparents entre 0,45 μ et 20 μ. Le chlorure et le bromure cuivreux présentent une absorption résiduelle inférieure à 1 cm^{-1}, alors que l'iodure dont les cristaux ont une qualité cristalline assez médiocre, a un coefficient d'absorption toujours supérieur à 1 cm^{-1}. La coupure dans l'infrarouge est d'autant plus éloignée que l'halogène est plus lourd. Les coefficients d'absorption des trois composés ont été mesurés avec plus de précision pour les longueurs d'onde d'émission de nos deux lasers et celles de leur second harmonique ; les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau III.

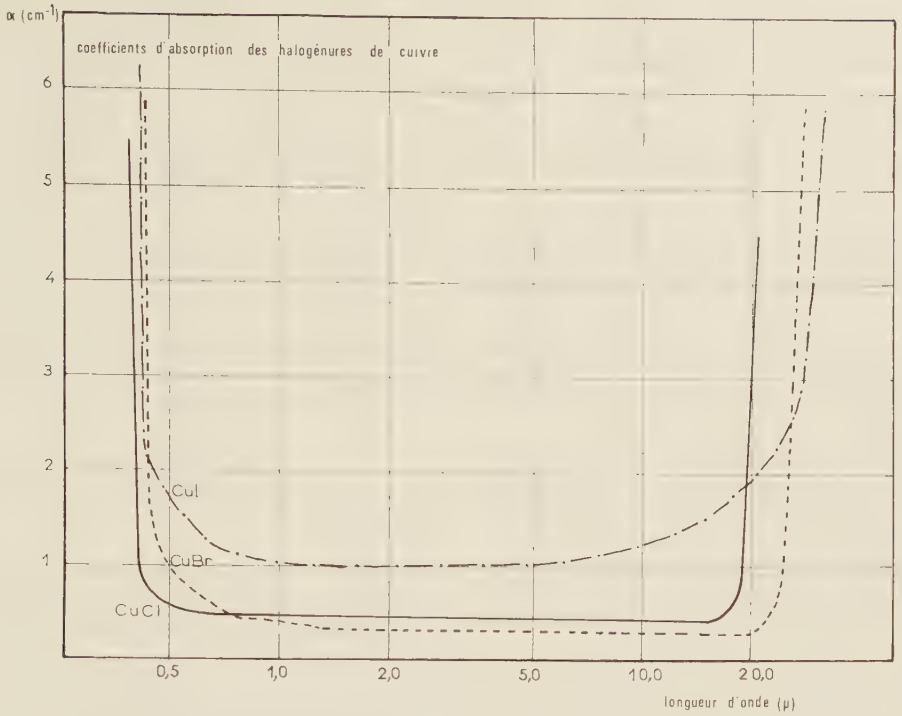


FIG. 2. — Variations des coefficients d'absorption des halogénures de cuivre en fonction de la longueur d'onde.

TABLEAU III

Coefficients d'absorption des halogénures de cuivre

	α (cm⁻¹)		
λ (μ)	CuCl	CuBr	CuI
0,5	0,6	1	2
1	0,5	0,4	1,1
5	0,5	0,4	1
10	0,4	0,3	1,3

A Feldman et D. Horowitz [10] ont mesuré l'indice de réfraction du chlorure cuivreux entre 0,42 μ et 1,2 μ par la technique du minimum de déviation, et jusqu'à 22 μ par une méthode d'interférence. Nous reproduisons figure 3 l'une des courbes qu'ils ont publiées. Nous avons mesuré [9] les indices de réfraction des trois halogénures cuivreux dans le visible entre 0,405 μ et 0,77 μ. Nous avons utilisé la méthode du minimum de déviation. Nos mesures sont en accord avec celles de Feldman *et al.* pour le chlorure cuivreux et les résultats sont rassemblés dans le tableau IV. Pour pouvoir vérifier la valeur des dispersions déduites des expériences de génération d'harmonique 1,06 μ → 0,53 μ, nous avons ajusté par la méthode des moindres carrés nos résultats expérimentaux dans le visible avec des formules de Sellmeier :

$$n^2(\lambda) = A_1 + \frac{A_2}{\lambda^2 - A_3} - A_4 \lambda^2 .$$

Les paramètres A_i correspondant aux trois halogénures sont donnés dans le tableau V.

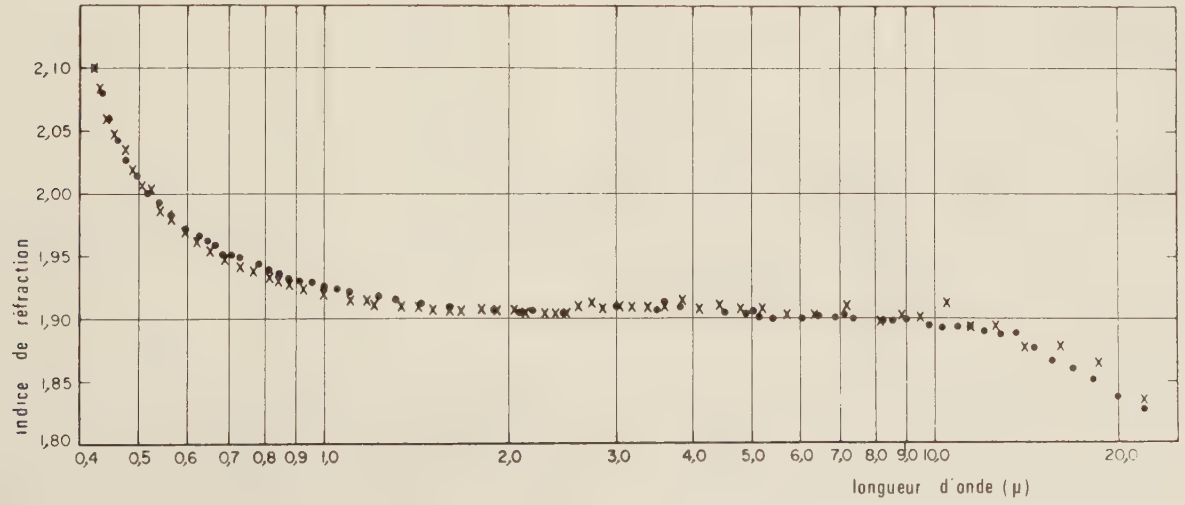


FIG. 3. — Indice de réfraction du chlorure cuivreux d'après Feldman et Horowitz.

Tableau IV

Indices de réfraction n (λ) des halogénures cuivreux CuCl, CuBr et CuI

λ (Å) (élément utilisé)	$n(\lambda)$ de CuCl	$n(\lambda)$ de CuBr	$n(\lambda)$ de CuI
4 047 (Hg)	$2{,}153_5 \pm 0{,}001$	(Dans le bord d'absorption des transitions électroniques bande à bande et excitonique de CuBr et CuI.)	
4 078 (Hg)	$2{,}141_0 \pm 0{,}001$		
4 358 (Hg)	$2{,}072_0 \pm 0{,}001$	$2{,}336_5 \pm 0{,}002$	$2{,}562_1 \pm 0{,}002$
4 678 (Cd)	$2{,}033_6 \pm 0{,}001$	$2{,}229_0 \pm 0{,}002$	$2{,}461_7 \pm 0{,}002$
4 680 (Zn)	$2{,}033_6 \pm 0{,}001$	$2{,}226_3 \pm 0{,}002$	néant
4 722 (Zn)	$2{,}029_5 \pm 0{,}001$		
4 800 (Cd)	$2{,}023_4 \pm 0{,}001$	$2{,}207_2 \pm 0{,}002$	$2{,}448_5 \pm 0{,}002$
4 811 (Zn)	$2{,}022_3 \pm 0{,}001$	néant	$2{,}447_7 \pm 0{,}002$
5 086 (Cd)	$2{,}004_2 \pm 0{,}001$	$2{,}171_5 \pm 0{,}002$	$2{,}411_0 \pm 0{,}002$
5 461 (Hg)	$1{,}987_0 \pm 0{,}001$	$2{,}141_1 \pm 0{,}002$	$2{,}372_6 \pm 0{,}002$
5 770 (Hg)	$1{,}976_0 \pm 0{,}001$	$2{,}123_2 \pm 0{,}002$	$2{,}347_5 \pm 0{,}002$
5 791 (Hg)		$2{,}122_1 \pm 0{,}002$	
5 890 (Na) 5 896	$1{,}972_6 \pm 0{,}001$	$2{,}117_4 \pm 0{,}002$	$2{,}342_8 \pm 0{,}002$
6 071 (Rb)	$1{,}967_6 \pm 0{,}001$		
6 160 (Rb)	$1{,}965_2 \pm 0{,}001$		
6 362 (Zn)	$1{,}960_1 \pm 0{,}001$		
6 438 (Cd)	$1{,}958_4 \pm 0{,}001$	$2{,}096_9 \pm 0{,}002$	$2{,}315_6 \pm 0{,}002$
6 911 (K)	$1{,}951_1 \pm 0{,}002$	$2{,}083_5 \pm 0{,}004$	
6 939 (K)			
7 665 (K)	$1{,}941_1 \pm 0{,}002$	$2{,}069_5 \pm 0{,}004$	$2{,}280_2 \pm 0{,}004$
7 699 (K)			

Tableau V

Paramètres A_i des formules de Sellmeier pour les halogénures cuivreux

	A_1	A_2	A_3	A_4
CuCl	3,7608	0,0403	0,1187	0,1374
CuBr	4,3330	0,0497	0,1477	0,2854
CuI	4,9366	0,1341	0,1064	≈ 0

I.3. PROPRIÉTÉS NON LINÉAIRES

Le tenseur de la susceptibilité du deuxième ordre des cristaux dont le groupe ponctuel est $\bar{4}3$ m a trois composantes non nulles, et elles sont égales entre elles. Soient XYZ les axes cristallins, l'expression des composantes de la polarisation non linéaire en fonction des composantes du champ fondamental est :

$$\text{(I.1)} \quad \begin{aligned} P_x(2\omega) &= 2\, d_{14}\, E_y(\omega)\, E_z(\omega), \\ P_y(2\omega) &= 2\, d_{25}\, E_z(\omega)\, E_x(\omega), \quad d_{14} = d_{25} = d_{36}. \\ P_z(2\omega) &= 2\, d_{36}\, E_x(\omega)\, E_y(\omega), \end{aligned}$$

Si le champ fondamental est dirigé suivant l'axe 111, ses trois composantes sont égales et la polarisation non linéaire est dirigée suivant le même axe. Le module de $P(2\omega)$ est :

$$\text{(I.2)} \quad P(2\omega) = \frac{2}{\sqrt{3}}\, d_{14}\, E^2(\omega).$$

Cette situation correspond exactement au cas analysé en détail dans la première partie [11], avec comme coefficient non linéaire efficace $d_{\text{eff}} = (2/\sqrt{3})\, d_{14}$. Les coefficients d'absorption des trois halogénures sont faibles, mais non négligeables. Afin d'exploiter correctement les résultats expérimentaux, nous utiliserons l'expression suivante du flux harmonique :

$$\text{(I.3)} \quad \Phi_{2\omega} = \frac{c}{8\pi}\left(\frac{8\pi}{\sqrt{3}}\,\frac{d_{14}\, t_\omega^2\, T E_\omega^2}{n_{2\omega}^2 - n_\omega^2}\right)^2 2\pi\, W_0^2\, e^{-\gamma L} \times \left(\operatorname{ch}\left(\frac{\pi L}{l_c(\theta)}\right) - F\left(\frac{\pi \Lambda}{l_c(\theta)}\right)\cos\left(\frac{\pi L}{l_c(\theta)}\right)\right).$$

Les mesures d'indices dans le visible et les extrapolations dans le proche infrarouge déduites des formules de Sellmeir, indiquent pour la génération d'harmonique du proche infrarouge vers le visible des longueurs de cohérence de l'ordre de quelques microns. Dans l'infrarouge moyen, les résultats préliminaires de Jerphagnon *et al.* [4] sur le CuCl laissent prévoir des longueurs de cohérence de plusieurs centaines de microns.

Conformément à la discussion qui clôt la première partie, nous utilisons pour nos mesures dans l'infrarouge moyen la méthode du prisme et la méthode des franges de Maker pour la conversion proche infrarouge-visible.

1. Mesures dans l'infrarouge moyen.

Les échantillons sont des prismes dont l'arête est un axe 111, découpés conformément au schéma de la figure 4. Le faisceau du laser est polarisé dans un plan vertical. Le cristal est orienté, à l'aide d'un laser hélium-néon colinéaire au laser CO_2, de manière à ce que l'axe 111 coïncide avec la polarisation du laser. Dans ces conditions, la relation reliant la polarisation non linéaire au champ fondamental est indépendante des rotations du cristal autour de cet axe.

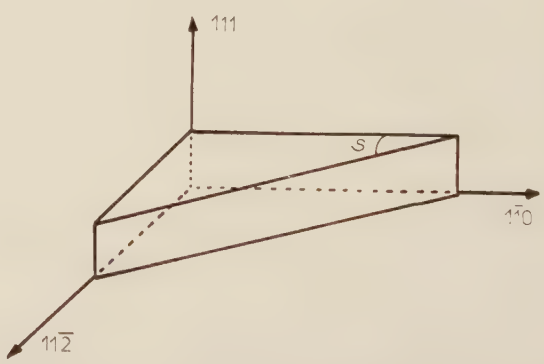


Fig. 4. — Forme des échantillons d'halogénures de cuivre et de l'arséniure de gallium pour les expériences dans l'infrarouge moyen.

Il est donc possible d'opérer à diverses incidences tout en conservant un coefficient non linéaire efficace constant.

Deux ensembles de mesures ont été effectués [9] ; le premier concerne la dispersion des indices, le second la mesure des coefficients non linéaires relativement à celui de l'arséniure de gallium.

a) Mesure des longueurs de cohérence.

Pour un angle d'incidence θ, la longueur de cohérence $l_c(\theta)$ est liée de manière assez complexe à la dispersion :

$$(I.4)\quad l_c(\theta) = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega}\cos\theta'_{2\omega} - n_\omega \cos\theta'_\omega)},$$

$$\sin\theta = n_\omega \sin\theta'_\omega = n_{2\omega}\sin\theta'_{2\omega}.$$

Afin de mesurer la dispersion $(n_{2\omega} - n_\omega)$, il faut atteindre la longueur de cohérence pour l'incidence normale $l_c = \lambda/4\,(n_{2\omega} - n_\omega)$. Pour cela, nous avons déterminé la longueur de cohérence pour une série de valeurs de l'angle d'incidence θ et nous avons tracé les courbes $l_c(\theta)$. De manière générale, l'échantillon prismatique est animé d'un mouvement uniforme perpendiculaire à l'axe du faisceau fondamental. L'intensité harmonique est enregistrée en fonction du temps. Connaissant l'angle au sommet du prisme et la vitesse de translation de l'échantillon, on peut déterminer, à partir de l'enregistrement, la longueur de cohérence. Des enregistrements caractéristiques sur les trois halogénures sont donnés figures 5 a, b et c.

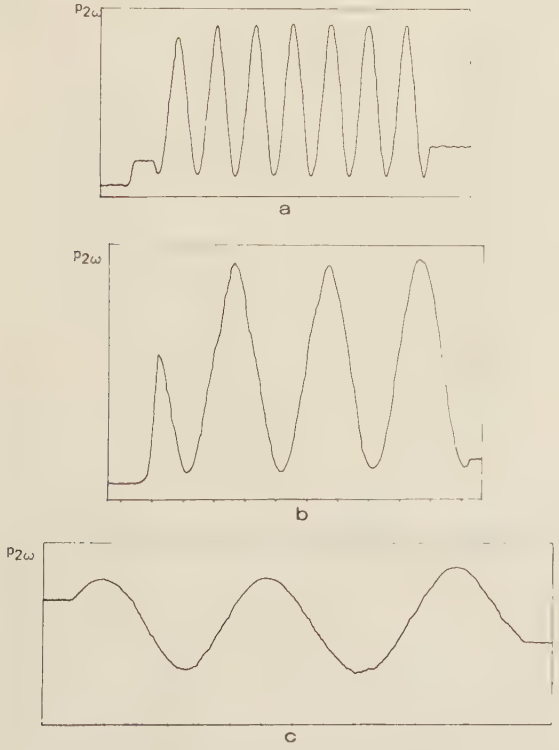


Fig. 5. — Enregistrement de l'intensité harmonique en fonction du temps. Déviation minimale. *a*) CuCl, $\widehat{S} = 20°10'$, $\lambda = 10{,}6\ \mu$; *b*) CuBr, $\widehat{S} = 22°10'$, $\lambda = 10{,}6\ \mu$; *c*) CuI, $\widehat{S} = 4°52'$, $\lambda = 10{,}6\ \mu$.

Comme nous l'avons montré dans la première partie [11], la longueur de cohérence peut être développée en fonction de $(n_{2\omega} - n_\omega)$, le premier terme du développement est :

$$l_c(\theta) \approx \frac{\lambda}{4\,(n_{2\omega} - n_\omega)} \cos\theta'_\omega .$$

La figure 6 représente les variations de $l_c(\theta)$ en fonction de $\cos\theta'_\omega$ dans le cas du chlorure cuivreux ; la dépendance est bien linéaire.

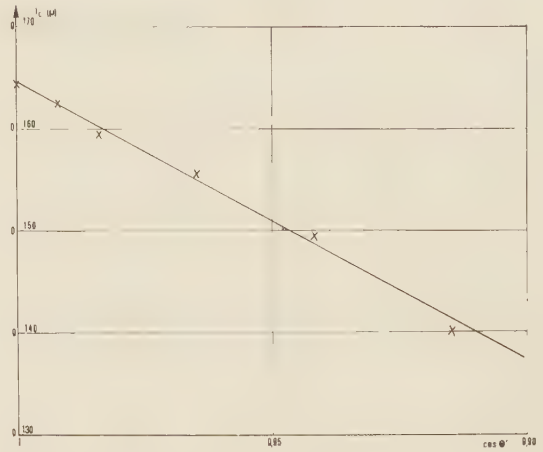


Fig. 6. — Variations de l_c en fonction de $\cos\theta'$ ($\lambda = 10{,}6\ \mu$) pour le chlorure cuivreux.

Les mesures de longueur de cohérence donnent la dispersion des indices avec une excellente précision. Comme les informations concernant les indices de réfraction des halogénures de cuivre dans l'infrarouge moyen sont très limitées, nous avons effectué une série de mesures sur chacun des halogénures aux quatre longueurs d'onde d'émission du laser CO_2, dans la région de 10 μ. Les variations des longueurs de cohérence en fonction de la longueur d'onde du fondamental sont données figure 7. Le comportement de l'iodure cuivreux semble différent de celui des deux autres composés, l_c est une fonction croissante de λ pour CuI, alors qu'elle est décroissante pour CuCl et CuBr. En fait, l_c dépend directement de λ, mais aussi indirectement par l'intermédiaire de la dispersion. Pour CuI, la variation de λ l'emporte sur celle de $(n_{2\omega} - n_\omega)$. Cette région du spectre correspond pour l'iodure cuivreux à un indice variant très peu avec la longueur d'onde. Les dispersions correspondant aux mesures de longueurs de cohérence sont rassemblées dans le tableau VI.

Tableau VI

Dispersion des indices des halogénures cuivreux

	λ (μ)	CuCl	CuBr	CuI
$n_{2\omega} - n_\omega$	9,3	$12{,}8\ 10^{-3}$	$6{,}2\ 10^{-3}$	$5{,}3\ 10^{-3}$
	9,6	$13{,}6\ 10^{-3}$	$6{,}4\ 10^{-3}$	$5{,}4\ 10^{-3}$
	10,3	$15{,}6\ 10^{-3}$	$7{,}1\ 10^{-3}$	$5{,}7\ 10^{-3}$
	10,6	$16{,}2\ 10^{-3}$	$7{,}5\ 10^{-3}$	$5{,}8\ 10^{-3}$

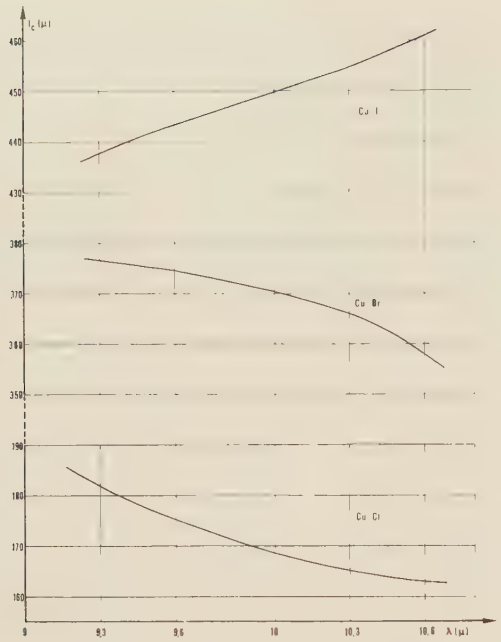


Fig. 7. — Longueur de cohérence des halogénures de cuivre dans l'infrarouge moyen.

Les courbes de Feldman et Horowitz donnant la variation de l'indice de réfraction du chlorure cuivreux en fonction de la longueur d'onde présentent une partie très plate entre 1 μ et 10 μ, la courbe commençant à s'infléchir autour de 10 μ. Il est légitime de penser que les indices de réfraction des deux autres halogénures présentent le même type de variation, mais avec le fléchissement décalé vers les longueurs d'onde plus élevées à mesure que le poids de l'halogénure augmente. Cette hypothèse est en accord avec les mesures de transparence et la position des fréquences fondamentales de vibration des réseaux. Les dispersions sont donc des fonctions croissantes de la longueur d'onde et des fonctions décroissantes du poids de l'halogène. Les longueurs de cohérence de l'iodure cuivreux varient de 430 μ à 460 μ ; ce sont les valeurs les plus élevées jamais mesurées.

Dans toutes nos mesures, la précision est $\Delta l_c/l_c = \pm 5$ %.

b) Mesures relatives des susceptibilités du deuxième ordre.

Le cristal choisi comme référence est l'arséniure de gallium. Il a la même symétrie que les halogénures de cuivre et appartient au même groupe de composés binaires à structure sphalérite $A^N B^{8-N}$. Des cristaux d'excellente qualité cristalline et optique sont facilement disponibles. La susceptibilité non linéaire de l'arséniure de gallium a largement été étudiée [2, 3, 12], les mesures les plus précises sont celles de J. McFee *et al.* [12]. L'échantillon de référence a été découpé de la même manière que les échantillons d'halogénures cuivreux. La longueur de cohérence du GaAs pour l'incidence normale a été déterminée pour l'incidence normale. Le résultat $l_c = (115 \pm 6)$ μ est légèrement différent de celui de McFee *et al.*, qui donnent $l_c = (107 \pm 5)$ μ.

Afin de vérifier l'accord de l'analyse théorique avec les résultats expérimentaux, nous avons calculé les valeurs de la fonction $F(\pi\Lambda/l_c(\theta))$ à partir des longueurs de cohérence expérimentales ; les résultats de ce calcul sont comparés aux mêmes paramètres mesurés sur les enregistrements dans le tableau VII.

Tableau VII
Comparaison des paramètres calculés et mesurés

	CuCl	CuBr	CuI
F_{cal}	0,84	0,96	0,98
F_{exp}	0,87	0,90	0,93

Lorsque les longueurs de cohérence sont connues, la mesure relative de l'amplitude des franges obtenues dans les mêmes conditions expérimentales sur deux cristaux permet la comparaison des coefficients non linéaires.

Pour chaque halogénure, des séries de franges créées dans le cristal étudié et dans l'étalon ont été alternativement enregistrées. Toutes les mesures ont eu lieu au minimum de déviation. Compte tenu des imprécisions sur les mesures de longueurs de cohérence, sur le repérage angulaire et enfin de la stabilité du laser, l'erreur sur le rapport $R_x = d_{14}(\mathrm{CuX})/d_{14}$ (GaAs) est estimée à $\pm$ 30 %. Si l'on retient pour l'arséniure de gallium la valeur d_{14} (GaAs) $= 320.10^{-9}$ ues donnée par McFee *et al.*, l'on obtient pour les halogénures les valeurs consignées tableau VIII.

Tableau VIII
R *et* d_{14} *calculés*

	CuCl	CuBr	CuI
R	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
d_{14} (ues)	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$	$1{,}9 \cdot 10^{-8}$	$1{,}9 \cdot 10^{-8}$

2. Mesures dans le proche infrarouge.

Les valeurs prévues pour les dispersions entre les indices dans le proche infrarouge et le visible sont telles que l'intensité harmonique créée dans des prismes de même type que ceux utilisés dans l'infrarouge moyen, serait à peu près indépendante de la position du cristal. D'autres échantillons ont été découpés sous forme de lames à faces parallèles, dont une arête est parallèle à l'axe 111 du cristal : figure 8. Le cristal de référence est un cristal de quartz découpé de manière à ce que l'une des arêtes soit un axe X (en notation hexagonale $2\bar{1}\bar{1}0$). La relation reliant la polarisation non linéaire au champ fondamental dans un cristal de quartz (symétrie ponctuelle 32) est, en admettant vérifiées les relations de Kleinman [13] :

(I.5) $P_x = d_{11}(E_x^2 - E_y^2)$, $P_y = -2 d_{11} E_y E_x$, $P_z = 0$.

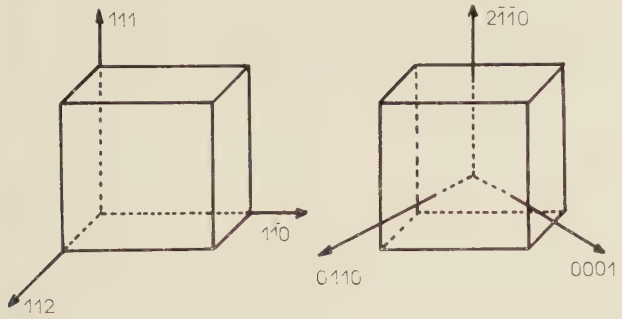


Fig. 8. — Forme des échantillons des halogénures de cuivre et de quartz pour les expériences dans le proche infrarouge.

Si le champ fondamental est orienté suivant ox, la polarisation non linéaire est aussi orientée suivant le même axe et la situation correspond là encore à celle envisagée au premier chapitre. Pour l'analyse des franges de Maker, la formule (I.3) est toujours valable, mais le coefficient non linéaire efficace est d_{11} : $P(2\omega) = d_{11} E^2(\omega)$.

Les lames à faces parallèles sont orientées à l'aide d'un laser hélium-néon colinéaire au laser YAG. Les directions de l'axe 111 pour les halogénures de cuivre et de l'axe $2\bar{1}\bar{1}0$ pour le quartz sont placées parallèles à la direction de polarisation du laser. L'intensité harmonique peut être enregistrée alors que le cristal est animé d'un mouvement de rotation uniforme par rapport à l'axe du faisceau. Dans cette rotation, la relation liant les polarisations non linéaires au champ fondamental n'est pas modifiée. Un exemple d'enregistrement des franges de Maker sur le chlorure cuivreux est donné en figure 9.

de part et d'autre de la normale, on peut obtenir une série de déterminations de δn et ainsi mesurer la longueur de cohérence pour l'incidence normale avec une bonne précision. Dans nos expériences, nous avons évalué l'incertitude sur nos résultats à $\Delta l_c/l_c = \pm 3\ \%$.

Pour vérifier nos mesures, nous avons calculé les valeurs des longueurs de cohérence à partir des mesures d'indice et des lois de Sellmeir qui permettent l'extrapolation dans le proche infrarouge. Les résultats expérimentaux et les valeurs théoriques sont donnés dans le tableau IX. On constate un bon accord entre les deux séries de valeurs. Dans le cas du quartz, la différence entre valeurs théoriques et expérimentales est à la limite de la précision des mesures ; aussi, nous retiendrons pour l'exploitation des expériences, les valeurs de l_c déduites des mesures d'incide [14].

Tableau IX

Valeurs calculées et expérimentales des longueurs de cohérence

	CuCl	CuBr	CuI	α_SiO_2
	(μ)	(μ)	(μ)	(μ)
l_c (cal)	4,4	2,5	2	20,6
l_c(exp)	4,5	2,4	2,2	20

La valeur du terme non oscillant se déduit de l'intersection de l'enveloppe des franges de Maker avec l'axe $\theta = 0$. La comparaison des enveloppes des franges obtenues dans les mêmes conditions sur le cristal étudié et sur l'étalon, permet de déterminer les rapports $R_x = d_{14}$ (CuX)/d_{11} (SiO_2). L'incertitude

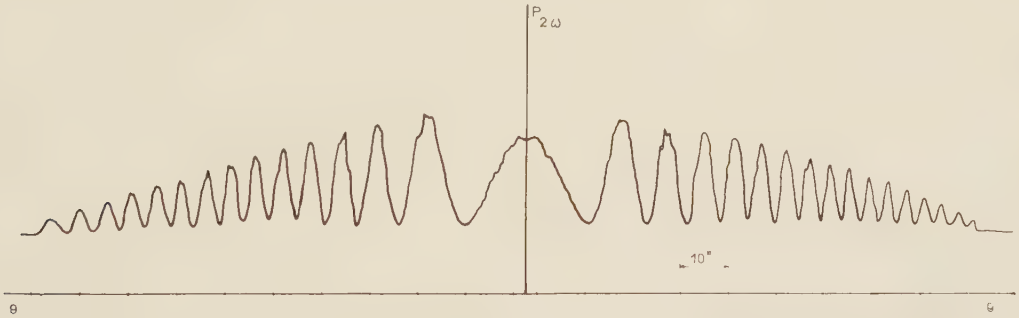


Fig. 9. — Frange de Maker sur le chlorure cuivreux ; épaisseur = 910 μ et λ = 1,06 μ.

De la mesure des positions des minimums, on peut déduire la dispersion. L'intensité harmonique est nulle chaque fois que $L/l_c(\theta)$ est un entier pair. Pour deux minimums successifs, on peut écrire au premier ordre en $\delta n = n_{2\omega} - n_\omega$:

$$L = 2N \frac{\lambda \cos\theta'_N}{4\,\delta n}, \quad L = 2(N+1) \frac{\lambda \cos\theta'_{N+1}}{4\,\delta n}.$$

Soit pour la dispersion l'expression suivante :

$$\text{(I.6)} \qquad \delta n = \frac{\lambda}{2L} \frac{\cos\theta'_N \cos\theta'_{N+1}}{\cos\theta'_N - \cos\theta'_{N+1}}.$$

En mesurant la position des premiers minimums sur ces rapports est évaluée à $\pm$ 45 % ; elle a pour cause principale la stabilité assez médiocre du laser. Les résultats sont rassemblés dans le tableau X. Pour le quartz, nous avons adopté la valeur recommandée par Kurtz et Bechman [15] : $d_{11} = 1{,}2 \cdot 10^{-9}$ ues.

Tableau X

Valeurs de R *et* d_{14} *pour les halogénures cuivreux*

	CuCl	CuBr	CuI
R	25	42	83
d_{14} (ues)	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$10 \cdot 10^{-8}$

Nous avons également vérifié en utilisant les prismes des expériences dans l'infrarouge moyen, que le signal est indépendant de la position du cristal dans le faisceau. En effet, pour le chlorure cuivreux dont la longueur de cohérence est la plus élevée, le facteur décrivant l'effet de moyenne spatiale $F(\pi\Lambda/l_c)$ est inférieur à 5.10^{-2}. L'amplitude des franges correspondantes est inférieure aux variations du signal dues aux instabilités du laser.

L'ensemble des résultats des mesures de susceptibilités non linéaires et leur interprétation seront discutés dans la troisième partie de cet exposé.

I.4. POSSIBILITÉS D'ACCORD DE PHASE PAR BIRÉFRINGENCE ARTIFICIELLE

Comme l'indiquent nos mesures de longueurs de cohérence, les dispersions des halogénures cuivreux dans l'infrarouge moyen sont très faibles. On peut songer à compenser cette dispersion par une biréfringence artificielle induite, soit par effet électro-optique, comme l'ont proposé Jerphagnon et Schwab [5], soit par effet photoélastique, comme l'a proposé W. B. Gandrud [6]. Signalons que les premières tentatives de réalisation d'accord de phase par effet photoélastique sont les essais infructueux de J. Wynne et N. Bloembergen [3] sur les composés III-V.

1. Biréfringence induite par effet électro-optique.

L'effet électro-optique décrit les variations de l'indice de réfraction dues à l'application d'un champ constant $\vec{E}(O)$. Cet effet est défini par un tenseur de rang trois r_{ijk} , tel que :

$$\text{(I.7)} \qquad \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = 2\, r_{ijk}\, E_k(0)\,.$$

En l'absence de champ constant, l'équation de la surface d'équidensité d'énergie est fonction des éléments du tenseur de permittivité ε_{ij} et de l'induction électrique $\vec{D}$.

$$\text{(I.8)} \qquad \frac{D_x^2}{\varepsilon_x} + \frac{D_y^2}{\varepsilon_y} + \frac{D_z^2}{\varepsilon_z} = \text{Cte}\,.$$

Lorsqu'on applique un champ constant, cette équation devient :

$$\text{(I.9)} \quad \frac{1}{\varepsilon_x} D_x^2 + \frac{1}{\varepsilon_y} D_y^2 + \frac{1}{\varepsilon_z} D_z^2 + \frac{\varepsilon_{yz}}{\varepsilon_y \varepsilon_z}\, 2\, D_y D_z + \frac{\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_z \varepsilon_x}\, 2\, D_z D_x + \frac{\varepsilon_{xy}}{\varepsilon_x \varepsilon_y}\, 2\, D_x D_y = \text{Cte}\,.$$

D'où l'équation de l'ellipsoïde des indices en présence d'un champ statique :

$$\text{(I.10)} \quad \frac{1}{\varepsilon_x} x^2 + \frac{1}{\varepsilon_y} y^2 + \frac{1}{\varepsilon_z} z^2 + \frac{\varepsilon_{yz}}{\varepsilon_y \varepsilon_z}\, 2\, yz + \frac{\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_z \varepsilon_x}\, 2\, zx + \frac{\varepsilon_{xy}}{\varepsilon_x \varepsilon_y}\, 2\, xy = 1\,.$$

La variation des coefficients de l'équation de l'ellipsoïde des indices s'écrit :

$$\text{(I.11)} \qquad \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \frac{2\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_i\, \varepsilon_j} = 2\, r_{ijk}\, E_k(0)\,.$$

La polarisation du milieu à la pulsation ω est :

$$P_i(\omega) = \frac{1}{4\pi}(\varepsilon_{ij} - \delta_{ij})\, E_i(\omega) = \frac{1}{4\pi}(\varepsilon_i \varepsilon_j\, r_{ijk}\, E_k(0) - \delta_{ij})\, E_j(\omega)\,.$$

L'effet électro-optique peut être décrit par une polarisation non linéaire $P^{NL}(\omega)$.

$$P^{NL}(\omega) = \frac{1}{4\pi}\, \varepsilon_i \varepsilon_j\, r_{ijk}\, E_k(0)\, E_j(\omega)\,,$$

$$= d_{ijk}(\omega = 0 + \omega)\, E_k(0)\, E_j(\omega)\,.$$

Les tenseurs r_{ijk} et $d_{ijk}(\omega = 0 + \omega)$ sont liés par la relation :

$$r_{ijk} = \frac{4\pi}{\varepsilon_i\, \varepsilon_j}\, d_{ikj}(\omega = 0 + \omega)\,.$$

Ces deux tenseurs ont même symétrie. Les cristaux de groupe ponctuel $\bar{4}3\,m$ ont un seul élément non nul. En utilisant la notation contractée, on a pour le tenseur r : $r_{41} = r_{52} = r_{63}$. L'ellipsoïde des indices de ces cristaux en présence d'un champ électrique constant est donc :

$$\text{(I.12)} \quad \frac{1}{n_0^2}(x^2 + y^2 + z^2) + 2\, r_{41}(yz\, E_x(0) + zx\, E_y(0) + xy\, E_z(0)) = 1\,.$$

Lorsque le champ appliqué est parallèle à l'axe 111, l'ellipsoïde est de révolution autour de cette direction, le cristal devient uniaxe. La biréfringence induite est :

$$n_{//} - n_{\perp} = \frac{\sqrt{3}}{2}\, n_0^3\, r_{41}\, E(0)\,.$$

Le champ nécessaire pour compenser la dispersion est :

$$E_m = \frac{2}{\sqrt{3}\, r_{41}} \frac{n_{2\omega} - n_{\omega}}{n_{\omega}^3}\,.$$

Le coefficient électro-optique du chlorure cuivreux a été mesuré par Sterzer *et al.* [16] ; leurs résultats donnent : $n_3^0 r_{41}\,(\text{CuCl}) = 47.10^{-12}$ m/volt.

Pour calculer l'ordre de grandeur des champs nécessaires à réaliser l'accord de phase, nous admettrons que le coefficient r_{41} est le même pour les trois halogénures ; on en déduit :

	CuCl	CuBr	CuI
E_m	35.10^3 kV/cm	12.10^3 kV/cm	8.10^3 kV/cm

Ces champs sont beaucoup trop élevés pour espérer que l'on puisse réaliser l'accord de phase par application d'un champ constant. Cependant, la modifi-

cation de la longueur de cohérence doit être observable avec des valeurs de champ plus raisonnables.

2. Biréfringence induite par effet photo-élastique.

Il est également possible d'induire une biréfringence artificielle dans un cristal par application d'une contrainte σ_{ij}. L'effet photoélastique est décrit par un tenseur de rang quatre Π_{ijkl} tel que :

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \Pi_{ijkl}\,\sigma_{ij}\,. \qquad \text{(II.13)}$$

On admet généralement que ce tenseur est symétrique par rapport aux permutations des deux premiers indices ainsi que des deux derniers. $\Pi_{ijkl} = \Pi_{jikl} = \Pi_{ijlk}$. Ces symétries réduisent le nombre de composantes indépendantes du tenseur Π de $3^4 = 81$ à 36.

La relation (I.13) s'écrit, en utilisant la notation contractée :

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_m = \Pi_{mn}\sigma_n \begin{cases} \Pi_{mn} = \Pi_{ijkl}, \text{ si } n = 1,2,3, \\ \Pi_{mn} = 2\Pi_{ijkl}, \text{ si } n = 4,5,6. \end{cases} \qquad \text{(II.14)}$$

Pour les cristaux de symétrie ponctuelle $\bar{4}3$ m, les éléments non nuls de Π sont :

$$\Pi_{11} = \Pi_{22} = \Pi_{33} \qquad \Pi_{12} = \Pi_{23} = \Pi_{31} = \Pi_{13} = \Pi_{21} = \Pi_{32}$$
$$\Pi_{44} = \Pi_{55} = \Pi_{66}\,.$$

Une contrainte parallèle à l'un des axes cristallins rend le cristal uniaxe. La biréfringence induite par la contrainte σ parallèle à oz est :

$$n_{//} - n_{\perp} = -\frac{1}{2}\, n_0^3(\Pi_{11} - \Pi_{12})\,\sigma\,.$$

Très récemment, Schwab et Robino [7] ont mesuré les coefficients photo-élastiques des trois halogénures de cuivre. Les contraintes σ_m nécessaires pour compenser la dispersion se déduisent de leurs résultats (Tableau XI).

Tableau XI

Coefficients photoélastiques et σ_m des halogénures de cuivre

Composé	n	$n_{2\omega} - n_{\omega}$	$(\Pi_{11} - \Pi_{12})$	σ_m
CuCl	1,9	$13 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}20 \cdot 10^{-6}$/bar	3,2 kbar
CuBr	2	$6{,}2 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}10 \cdot 10^{-6}$/bar	1,4 kbar
CuI	2,2	$5{,}3 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}05 \cdot 10^{-6}$/bar	1 kbar

Les limites de fracture des cristaux parfaits se situent généralement entre 2,5 et 3,5 kbar. Les valeurs des contraintes nécessaires à réaliser l'accord de phase dans le CuBr et le CuI sont bien en dessous de cette limite. Il est donc tout à fait raisonnable d'envisager l'emploi de l'effet photoélastique pour compenser la dispersion, du moins dans l'infrarouge moyen.

Chapitre II

PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DES COMPOSÉS TERNAIRES A STRUCTURE CHALCOPYRITE ÉTUDE DU THIOGALLATE D'ARGENT

INTRODUCTION

Dans le domaine des fréquences situées entre les transitions électroniques et les vibrations de réseau, les propriétés diélectriques d'un cristal sont essentiellement gouvernées par sa structure électronique. Les composés binaires $A^N B^{8-N}$ présentent des caractéristiques très intéressantes (domaines de transparence étendus et susceptibilités non linéaires élevées), mais leur symétrie ne permet pas de réaliser les conditions d'accord de phase. Nous avons donc été conduits à rechercher des cristaux dont la structure électronique soit proche de celle des composés $A^N B^{8-N}$, mais dont la symétrie soit moins élevée.

Nous commencerons ce chapitre par une étude systématique de la structure tétraédrique. Cette analyse nous permettra de définir des familles de cristaux qui satisfont aux conditions énoncées ci-dessus. Parmi ces corps, la famille des composés ternaires à structure chalcopyrite est la plus simple. Après avoir rapidement présenté les principales propriétés de ces composés, nous étudierons en détail les propriétés optiques de l'un d'entre eux, le thiogallate d'argent : $AgGaS_2$.

II.1. LA STRUCTURE TÉTRAÉDRIQUE.

Parthe [18] donne de cette structure la définition suivante : une structure cristalline est appelée structure tétraédrique normale si chaque atome est entouré de quatre plus proches voisins situés au sommet d'un tétraèdre. Par opposition à une structure normale une structure tétraédrique est dite lacunaire si certains des sommets du tétraèdre sont inoccupés.

Dans un cristal à structure tétraédrique, chaque atome est situé dans un site à symétrie tétraédrique. La répartition électronique doit également avoir cette symétrie. Pour les composés faisant intervenir des atomes légers, les orbitales atomiques sont donc les hybrides sp^3 ; dans le cas des atomes plus lourds, une contribution des couches d et f est également possible. L'énergie de formation des liaisons est la somme de deux termes de signe opposé. D'une part, le gain énergétique nécessaire à la construction des hybrides, d'autre part, la perte d'énergie due au recouvrement des orbitales. La cohésion de la structure tétraédrique et, par suite, le nombre élevé de composés qui cristallisent dans cette structure, sont

donc dus au recouvrement très important des hybrides sp_3 (Fig. 10). Ces orbitales forment des lobes

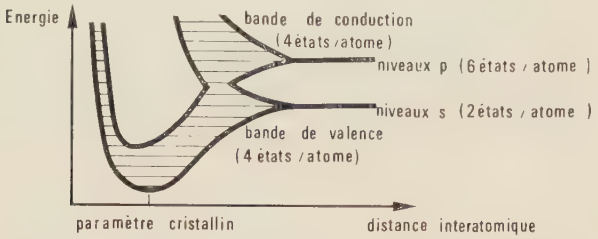


Fig. 10. — Schéma de la structure de bande des composés tétraédraux.

allongés, faisant entre eux des angles de 109,47°, qui correspondent aux directions joignant le centre d'un tétraèdre régulier aux quatre sommets (Fig. 11).

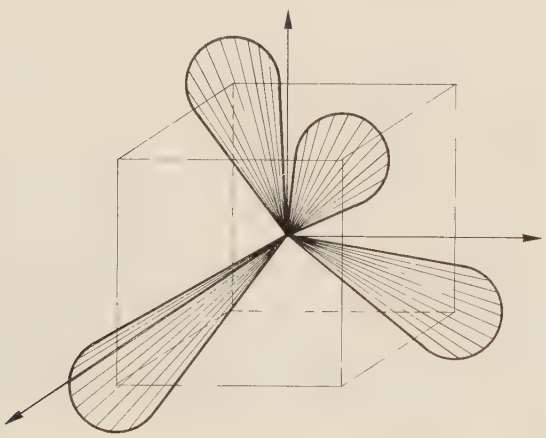


Fig. 11. — Forme des orbitales sp^3.

Le recouvrement important des orbitales détermine une concentration électronique élevée le long de l'axe de la liaison, dont la conséquence est l'existence d'une charge assez bien localisée entre les deux atomes. Le rôle important de cette charge a été reconnu depuis les travaux de Phillips [19] et de Walter *et al.* [20] ; c'est elle qui caractérise la cohésion de la structure tétraédrique.

Comme nous le montrerons dans la troisième partie de cet article, les propriétés diélectriques d'un cristal sont très largement déterminées par la nature de ses liaisons. La similarité des composés à structure tétraédrique en ce qui concerne leurs propriétés diélectriques est due aux liaisons par orbitales sp^3 communes à tous les cristaux de cette famille.

La densité électronique du cristal doit être de quatre électrons de valence par atome pour permettre la formation des hybrides sp^3. Les corps les plus simples présentant cette densité et cristallisant naturellement avec une coordination tétraédrique sont les composés élémentaires de la quatrième colonne : C, Si, Ge, Sn. Pour ces cristaux, le motif élémentaire est un tétraèdre régulier et centro-symétrique. Ils sont donc isotropes au point de vue optique et ne présentent pas d'effet non linéaire du deuxième ordre.

Les composés binaires $A^N B^{8-N}$ ont aussi une densité électronique de quatre électrons de valence par atome et un grand nombre d'entre eux cristallisent dans des structures à coordination tétraédrique : la sphalérite et la wurtzite. Les motifs cristallins élémentaires sont des tétraèdres réguliers non centrés pour la sphalérite et des tétraèdres non centrés, mais très légèrement déformés pour la wurtzite. Les cristaux de structure sphalérite sont donc optiquement isotropes, mais peuvent présenter un effet non linéaire. Ceux de structure wurtzite sont très légèrement biréfringents et sont non linéaires. Cette biréfringence est due à une anisotropie des interactions à longue portée ; elle est très faible. La densité moyenne de quatre électrons de valence est obtenue par la mise en commun de N électrons de l'élément A et de $8-N$ électrons de l'élément B.

Il est possible de généraliser cette manière de réaliser une valence moyenne de quatre électrons par atome. Soit un composé de formule $A_m B_n C_p \ldots$; les valences des éléments A, B, C, ... sont Z_A, Z_B, Z_C, ... La règle de Grim-Sommerfeld indique que le composé peut cristalliser dans une structure à coordination tétraédrique si :

$$\text{(II.1)} \qquad \frac{m Z_A + n Z_B + p Z_C + \ldots}{m + n + p + \ldots} = 4 .$$

Montrons sur un exemple comment s'applique cette règle dans le cas de composés ayant plus de deux types d'atomes constitutifs. Dans le thiogallate d'argent, $AgGaS_2$, les atomes de soufre ont six électrons de valence chacun, les atomes d'argent et de gallium respectivement un et trois électrons de valence. La figure 12 explicite le passage de la configuration électronique des atomes libres à celle des atomes dans le cristal.

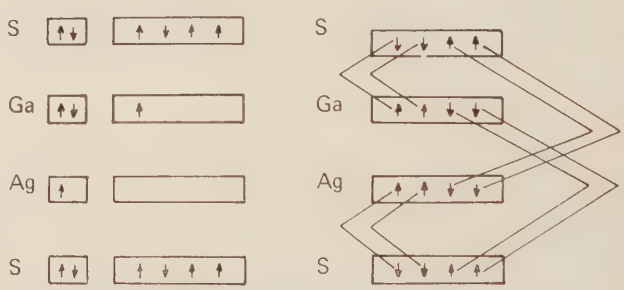


Fig. 12. — Passage de la configuration électronique des atomes libres à celle des atomes dans le cristal.

Le principe de constructions des formules chimiques des composés à structure tétraédrique lacunaire découle directement du schéma de formation des hybrides. Dans le tableau XII sont explicitées les filiations des deux principales familles à structure tétraédrique sans lacune.

Seuls certains éléments de la classification périodique apparaissent dans des structures tétraédriques.

TABLEAU XII

Filiation des principales familles à structure tétraédrique

I	II	III	IV	V	VI	I	II	III	IV	V	Structure
			$(Ge)_8$						$(Ge)_8$		Diamant
	(Zn_4)				$(S)_4$			$(Ga)_4$		$(P)_4$	Sphalérite
$(Cu)_2$		$(Ga)_2$			$(S)_4$		$(Zn)_2$		$(Ge)_2$	$(P)_4$	Chalcopyrite
$(Cu)_2$	(Zn)		(Ge)		$(S)_4$	(Cu)		(Ga)	$(Ge)_2$	$(P)_4$	Stannite
$(Cu)_3$				(Sb)	$(S)_4$						Famatinite

TABLEAU XIII

Eléments intervenant dans les composés à coordination tétraédrique

	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	Li	Be	B	C	N	O	F
2			Al	S	P	S	C
3	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
4	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
5		Hg	Tl		Bi	Po	

Nous avons rassemblé dans le tableau XIII les éléments dont on a rapporté la contribution à des composés tétraédriques. Bien que certains oxydes ou nitrures binaires (ZnO, BeO, GaN) aient des structures à coordination tétraédrique, les composés de la famille I-III-VI_2 sont des sulfures, des séleniures et des tellurures, et la majorité des composés de la famille II-IV-V_2 sont des phosphures et des arséniures. Très peu de nitrures ont une coordination tétraédrique ($ZnGeN_2$, $BeSiN_2$), alors que tous les oxydes ($CuAlO_2$, $CuGaO_2$, $LiGaO_2$) ont une coordination octaédrique. La tendance des oxydes ternaires à adopter une coordination octaédrique peut s'expliquer à partir de la classification des structures de Phillips et Van Vechten [21]. Ces auteurs ont montré que dans l'échelle d'ionicité de Phillips [22], les structures octaédriques correspondaient à des ionicités $f_i > 0{,}785$. (Nous reviendrons plus en détail dans la troisième partie sur le sens de cette classification.) Les oxydes ternaires ont tous dans l'échelle de Phillips des ionicités très élevées (0,78 pour la liaison AlO et 0,82 pour la liaison CuO dans $CuAlO_2$; 0,77 pour la liaison GaO et 0,81 pour la liaison CuO dans $CuGaO_2$), alors que pour les sulfures, séleniures et tellurures, les ionicités sont beaucoup plus faibles (0,65 pour CuS, 0,53 pour AlS dans $CuAlS_2$), ce qui correspond à la zone de stabilité des structures à coordination tétraédrique.

La nature des atomes apparaissant dans les composés à structure tétraédrique ainsi que le type des liaisons inter-atomiques montrent que les propriétés diélectriques de ces matériaux sont très similaires. Mais en ce qui concerne leur symétrie, les différenciations sont beaucoup plus prononcées. Dans un cristal de blende, un atome de soufre est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes de zinc absolument identiques. Dans un cristal de gallite, le soufre est entouré de deux atomes de cuivre et de deux de gallium. De même, dans Cu_2ZnGeS_4 et Cu_3SbS_4, les quatre sommets du tétraèdre ne sont pas équivalents (Fig. 13). Comme

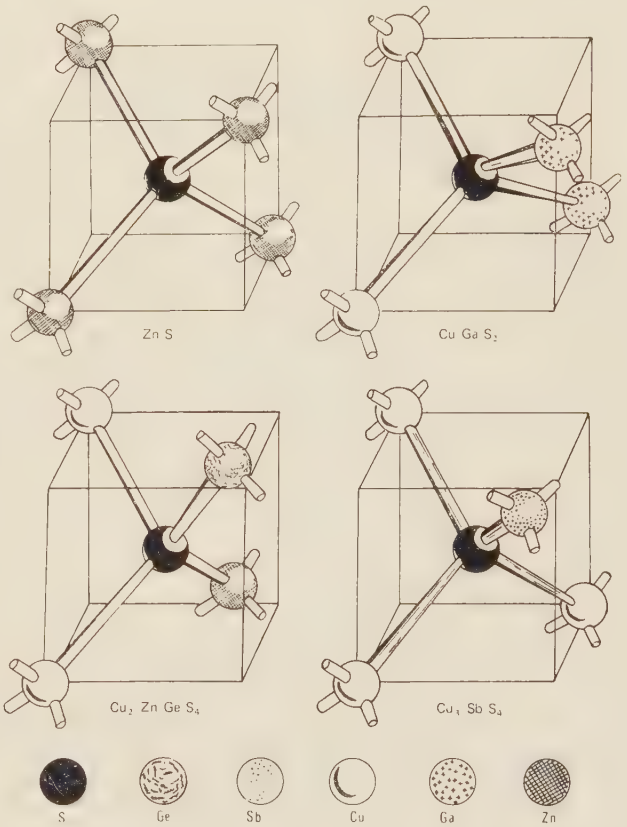


FIG. 13. — Motifs élémentaires des structures sphalérite, chalcopyrite, stannite, famalinite.

les interactions des atomes placés aux sommets du tétraèdre avec l'ion central sont différentes, les longueurs des liaisons et les angles qu'elles forment s'écartent des valeurs qu'ils ont lorsque les quatre

sommets sont équivalents. Le motif cristallin n'est plus isotrope au point de vue optique. Si cette différenciation est conservée lors de la formation du cristal, c'est-à-dire si les atomes de natures différentes sont répartis de manière ordonnée dans le cristal, l'anisotropie microscopique est conservée au niveau macroscopique et le matériau sera biréfringent.

Cette notion d'ordre dans l'arrangement des motifs élémentaires est particulièrement importante. Du point de vue thermodynamique, la possibilité d'existence d'une phase cristalline désordonnée quant à la nature des atomes est d'autant plus probable que le nombre de constituants est élevé. Il est difficile d'obtenir des cristaux parfaits dans leur phase ordonnée pour des composés à grand nombre d'éléments ; par exemple, les figures de diffraction aux rayons X du composé $ZnIn_2SnAs_4$ ressemblent beaucoup à celle d'une solution solide entre InAs et $ZnSnAs_2$ dans un arrangement moyen de type sphalérite.

Actuellement, la cristallogénèse des principaux composés binaires est bien avancée, mais celle des composés plus complexes en est à ses tout débuts. Pour cette raison, nous avons été obligé de limiter nos études expérimentales aux composés ternaires à structure chalcopyrite.

II.2. PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS TERNAIRES A STRUCTURE CHALCOPYRITE

Les composés de formule générale $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$ et $A^{II}B^{IV}C_2^{V}$ peuvent cristalliser dans la structure de la chalcopyrite (Fig. 14). Les positions occupées dans

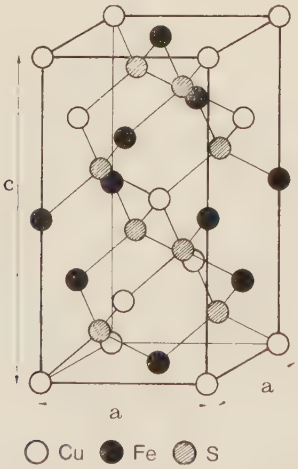


Fig. 14. — Chalcopyrite ($E1_1$) $c/a \approx 2$.

la maille par les atomes sont les suivantes :
l'anion C colonne V ou VI en position $(d) \equiv 2$,

$$\left(x, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}\right); \left(\bar{x}, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}\right); \left(\frac{3}{4}, x, \frac{7}{8}\right); \left(\frac{1}{4}, x, \frac{7}{8}\right);$$

le cation A colonne I ou II en position $(a) \equiv \bar{4}$,

$$(0, 0, 0); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\right);$$

le cation B colonne III ou IV en position $(b) \equiv \bar{4}$,

$$\left(0, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\right).$$

Le motif cristallin élémentaire est un tétraèdre irrégulier. Ce tétraèdre est inscriptible dans un parallélipipède à base carrée, la hauteur est légèrement inférieure au côté de la base. L'anion C n'occupe pas le centre du tétraèdre, mais il est déplacé parallèlement au plan de la base vers un couple de cations (Fig. 15).

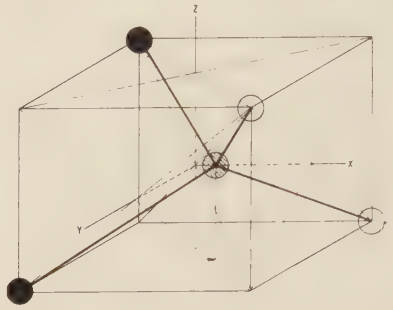


Fig. 15. — Tétraèdre déformé, unité de base de la structure chalcopyrite.

La maille de chalcopyrite est très semblable à un empilement de deux mailles de sphalérite légèrement comprimées suivant l'un des axes de symétrie $\bar{4}$. La déformation peut être caractérisée par deux paramètres sans dimension : $\tau = 2 - c/a$ décrivant la compression de la maille, et $\sigma = 4x - 1$ caractérisant l'écart de la position de l'anion par rapport au centre du tétraèdre.

Pour les composés de la famille $A^{II}B^{IV}C_2^{V}$, un modèle de boules parfaitement rigides semble décrire avec une bonne précision la structure cristalline. Ainsi, la position du centre du tétraèdre est une fonction simple de la différence des rayons covalents des deux cations (Fig. 16).

$$\text{(II.2)} \qquad \frac{1}{4}\sigma = x - \frac{1}{4} = \frac{\sqrt{3}}{2}\,\frac{r_{II} - r_{IV}}{a}.$$

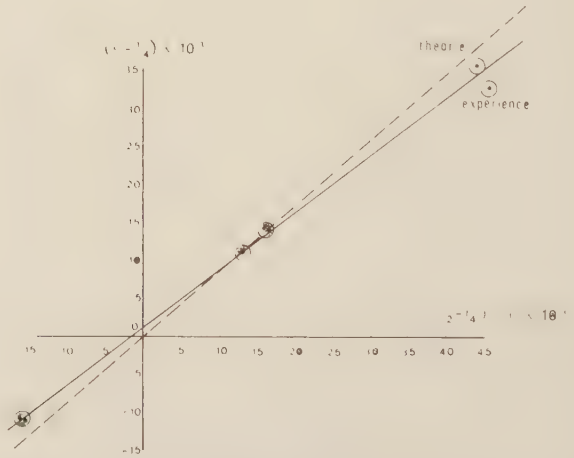


Fig. 16. — Relation entre la position de l'anion et la différence des rayons covalents des cations dans les composés II-IV-V_2.

Dans cette expression, a est le paramètre cristallin, r_{II} et r_{IV} sont les rayons covalents des cations A et B, donnés par la table de Pauling et Huggins [23]. Il faut noter que l'utilisation de la table de rayons covalents de Van Vechten et Phillips [23] ne conduit à aucun accord pour le calcul de σ.

Très récemment, Abrahams et Bernstein [25, 26] ont déterminé de manière très précise les structures de deux composés $ZnSiP_2$ et $CdSiP_2$. Il ressort de leurs résultats que les directions des liaisons autour de l'atome de la colonne IV sont très proches de celles des hybrides sp^3 parfaites. Dans $ZnSiP_2$: $\widehat{P - Si - P} = 109{,}45°$; dans CdSiP : $\widehat{P - Si - P} = 109{,}40°$, à comparer avec la valeur théorique de 109,471°. Abrahams et Bernstein ont émis l'hypothèse que dans tous les composés $A^{II}B^{IV}C_2^V$, le tétraèdre entourant l'atome IV est régulier.

Cette particularité impose une relation entre les paramètres x et c/a :

$$x = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}\left(\frac{c^2}{2a^2} - 1\right)^{1/2}, \qquad \text{(II.3)}$$

qui semble être bien vérifiée par tous les composés de cette famille. Exprimée en fonction de σ et de τ, cette relation s'écrit au premier ordre : $\tau = \sigma$. Nous reviendrons sur les conséquences importantes de la régularité du tétraèdre entourant l'atome de la colonne IV.

Pour la famille $A^IB^{III}C_2^{VI}$, aucun modèle géométrique simple n'est en accord avec les paramètres de la maille. Il semble que la présence de métaux nobles dont les couches d ont des niveaux énergétiques très proches de ceux des hybrides sp_3 confère à cette famille des propriétés particulières.

La maille a pour élément de symétrie un axe de rotation inversion d'ordre quatre parallèle à 001 ; quatre axes de rotation d'ordre deux parallèles aux directions 100, 010, 110, $\bar{1}10$; et deux miroirs passant par l'axe d'ordre quatre. Le groupe d'espace de la structure est $1\bar{4}2\,d$ et son groupe ponctuel $\bar{4}2\,m$. Enfin, cette classe non énantiomorphe coïncide avec son image dans un miroir.

Certains corps de la famille I-III-I_2V existent à l'état naturel (chalcopyrite $CuFeS_2$, gallite $CuGaS_2$, roquésite $CuInS_2$, eskebornite $CuFeSe_2$). Par contre, les composés II-IV-V_2 sont artificiels ; ils ont été préparés pour la première fois en 1956 par Goodman [27] et en 1957 par Pamplin [28]. Jusqu'à ces dernières années, les principales études sur les composés ternaires ont été effectués en U.R.S.S., en particulier par l'équipe de Goryunova [29, 30]. Depuis 1970, de nombreuses équipes américaines ont entrepris l'étude de ces matériaux. De manière générale, leurs propriétés physiques sont très mal connues. Des difficultés de cristallogénèse sont à l'origine du nombre limité d'études entreprises à ce jour. L'existence de près d'une cinquantaine de composés à structure chalcopyrite a été confirmée.

La structure de bande des composés ternaires est plus complexe que celle de leurs analogues binaires [30]. Les paramètres qui modifient la structure de bande sont au nombre de trois :

a) l'arrangement ordonné des cations qui double les dimensions de la maille suivant la direction de l'axe optique ;

b) le déplacement de l'anion par rapport au centre du tétraèdre ;

c) la compression le long de l'axe optique.

La maille primitive de chalcopyrite a un volume quadruple de celui de la maille primitive de la sphalérite ; sa zone de Brillouin est quatre fois plus petite (Fig. 17). Certaines transitions indirectes de la structure sphalérite correspondent donc à des transitions directes dans la structure chalcopyrite.

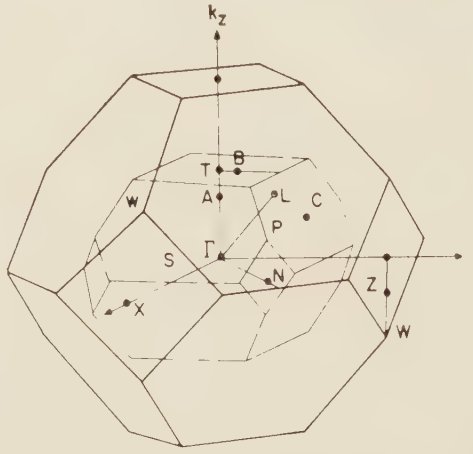


Fig. 17. — Structure des zones de Brillouin de la sphalérite (extérieur) et de la chalcopyrite (intérieur).

Pour les composés de la famille $A^{II}B^{IV}C_2^V$, Rowe et Shay [32] ont montré que le modèle quasi cubique explique bien le passage de la bande de valence de la sphalérite à celle de la chalcopyrite (Fig. 18). Ce modèle considère que la structure de la bande de valence d'un composé ternaire est équivalente à celle

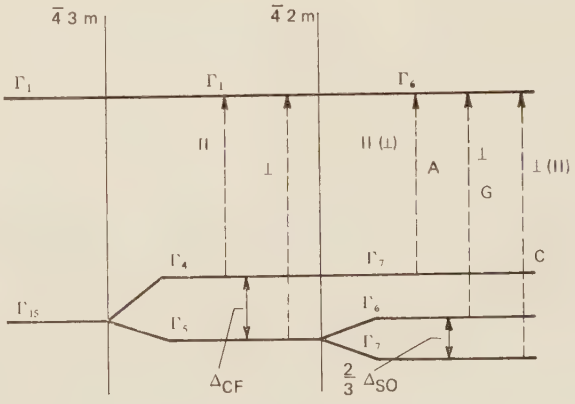


Fig. 18. — Structure de bande de la chalcopyrite déduite de celle de la sphalérite.

de son analogue binaire, à supposer qu'il soit possible de comprimer ce dernier suffisamment.

Par contre, pour les composés $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$, les résultats préliminaires de Noblanc *et al.* [33] sur $AgGaS_2$ semblent montrer que le modèle quasi cubique simple est insuffisant pour expliquer la structure de bande. Il faut en effet tenir compte de l'hybridation des couches p avec les couches d du métal noble pour rendre compte de la structure de bande de ces composés, ainsi que l'ont montré récemment Shay *et al.*[34].

Bien que les structures fines des bandes des composés binaires et ternaires soient différentes, les valeurs moyennes des bandes interdites sont assez proches, quoique pour certains ternaires contenant des métaux nobles, la bande interdite moyenne soit près de 30 % plus faible que celle des binaires correspondants (Tableau XIX.)

Tableau XIV

Bandes interdites de composés binaires et ternaires correspondants

Composé binaire	Bande interdite (eV)	Composé ternaire	Bande interdite (eV)
GaP	2,24	$ZnGeP_2$	2,19
InP	1,25	$ZnSnP_2$	1,3
InAs	0,42	$CdGeAs_2$	0,5
InP	1,25	$CdSnP_2$	1,16
ZnS	3,54	$AgGaS_2$	2,75
ZnSe	2,58	$AgAlSe_2$	2,55
ZnS	3,54	$CuGaS_2$	2,44
ZnTe	2,26	$CuAlTe_2$	2,06

Les principaux travaux concernant la luminescence des composés ternaires sont dus à Shay *et al.* [35-38] qui ont étudié les propriétés de $ZnSiP_2$, $CdSnP_2$, $CuGaS_2$ et $CuInS_2$. Signalons également les travaux de Nahory *et al.* [39] sur $ZnSiAs_2$ et ceux de Noblanc *et al.* [33] sur $AgGaS_2$. Certains de ces semiconducteurs ont une bande interdite directe et peuvent être dopés pour former des jonctions, ce qui leur confère des propriétés très intéressantes en tant qu'émetteurs de lumière.

Les propriétés de transmission dans l'infrarouge sont limitées par les vibrations du réseau cristallin. Les spectres de vibration des composés ternaires sont assez complexes à cause de leur symétrie assez faible qui permet un grand nombre de processus d'absorption. Les mesures de Zlatkin *et al.* [40] sur les phases ordonnée et désordonnée de $ZnSnP_2$ donnent les mêmes fréquences fondamentales de vibration pour les deux phases, ce qui indique que les deux absorptions principales dans l'infrarouge ($\lambda_{LO} = 25{,}7\ \mu$, $\lambda_{TO} = 30{,}5\ \mu$) sont dues à un mouvement de l'ensemble du sous-réseau des cations par rapport à celui des anions. Les fréquences fondamentales d'absorption dans l'infrarouge des composés ternaires sont comparables à celles des binaires. Dans le cas où le composé ternaire a un analogue binaire très proche, la comparaison est très aisée ; par exemple, les spectres de réflexion de $CdSnP_2$ [41] présentent une série de raies entre 280 et 339 cm^{-1} pour ω_{TO} et entre 287 et 353 cm^{-1} pour ω_{LO}, ce qu'il faut comparer aux fréquences correspondantes du phosphure d'indium $\omega_{TO} \approx 307\ cm^{-1}$ et $\omega_{LO} \approx 348\ cm^{-1}$. Dans le cas de composés comme $ZnSiP_2$, le spectre d'absorption est à mi-chemin de ceux de AlP et de GaP. De manière générale, l'absorption par excitation de deux phonons limite les domaines de transparence de ces cristaux dans l'infrarouge moyen entre 12 et 25 μ.

Les propriétés optiques de ces cristaux sont encore mal connues. Jusqu'à l'an dernier, seule une douzaine d'indices de réfraction avaient été mesurés, et ceci avec peu de précision.

En conclusion de cette revue rapide, il apparaît que les propriétés des composés ternaires sont très semblables à celles de leurs analogues binaires, tout en présentant deux particularités importantes. D'une part, à cause de leur symétrie cristalline moins élevée, les règles de sélection sont moins restrictives que dans le cas des composés binaires ; d'autre part, à cause de la très grande variété des éléments susceptibles d'intervenir dans la composition chimique des composés ternaires, il est possible par un choix judicieux des constituants d'adapter les propriétés physiques d'un cristal à une utilisation déterminée.

II.3. PROPRIÉTÉS LINÉAIRES ET NON LINÉAIRES DU THIOGALLATE D'ARGENT

Le thiogallate d'argent, $AgGaS_2$, est un composé de la famille $I\text{-}III\text{-}VI_2$; il cristallise dans la structure de la chalcopyrite ; il est caractérisé par le fait que sa maille présente la compression la plus élevée de tous les composés de même structure connus.

$$\tau = 0{,}214\ , \qquad \sigma = 0{,}012\ .$$

Les cristaux que nous avons étudiés ont été préparés au Royal Radar Establishment, par D. S. Robertson *et al.* [42]. Ils se présentent sous forme de cristaux de couleur jaune, de dimensions assez élevées : 3 × 3 × 3 mm^3. C'est un semiconducteur à bande interdite directe ; la largeur de la bande interdite est de 2,75 eV [29, 33].

Le domaine de transparence du matériau est assez large et s'étend de 0,5 μ à 13 μ environ. Sur la figure 19

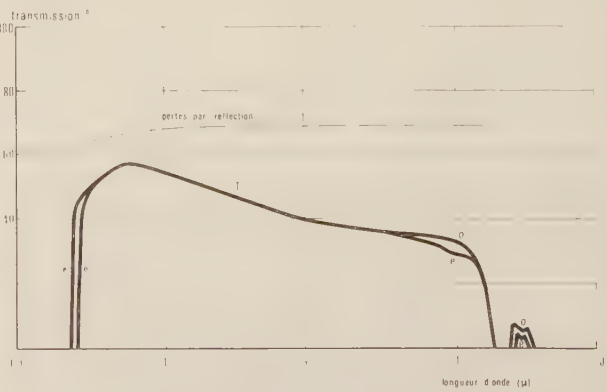


Fig. 19. — Transmission d'un échantillon de $AgGaS_2$.

est reproduite la transmission d'une plaquette de 1,2 mm. L'absorption ne dépend pas beaucoup de la polarisation, mais les cristaux présentent des absorptions significatives dans l'infrarouge, variant d'un cristal à l'autre et dont la cause est encore inconnue à l'heure actuelle. Les indices de réfraction du thiogallate d'argent sont proches de 2,5 et sa biréfringence est négative $n_e - n_0 \approx -0{,}05$ dans l'infrarouge. Les indices de réfraction ont été mesurés par M. V. Hobden [43, 44] dans le visible et dans l'infrarouge pour certaines longueurs d'onde. Les principales valeurs des indices ont été rassemblées dans le tableau XV.

TABLEAU XV
Valeurs des indices

λ	n_0	n_e	$n_e - n_0$
0,4916	2,7	2,71	+ 0,01
0,5016	2,683	2,676	— 0,007
0,5461	2,619	2,585	— 0,034
0,5780	2,587	2,546	— 0,041
0,5876	2,579	2,537	— 0,042
0,6678	2,529	2,481	— 0,048
1,0140	2,452	2,399	— 0,053
1,0550	2,446	2,394	— 0,052
2,5000	2,395	2,342	— 0,053
4,6200	2,382	2,330	— 0,052
10,6000	2,345	2,290	— 0,055

Ces valeurs peuvent être ajustées aux formules de Sellmeier suivantes :

$$\text{(II.4)} \qquad n_0^2 = 5{,}728 + \frac{0{,}2140}{\lambda^2 - 0{,}0870} - 0{,}00210\,\lambda^2,$$
$$n_e^2 = 5{,}497 + \frac{0{,}2026}{\lambda^2 - 0{,}1307} - 0{,}00233\,\lambda^2.$$

Les courbes représentant les variations des indices en fonction de la longueur d'onde sont données figure 20. La biréfringence du matériau présente la

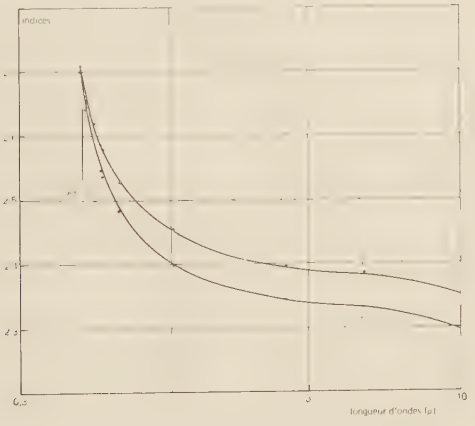


FIG. 20. — Indices de réfraction de $AgGaS_2$.

particularité de changer de signe lorsque l'on passe de l'infrarouge à l'ultraviolet. La biréfringence s'annule exactement à 4 974 Å. C'est cette particularité qui a permis à M. V. Hobden [44] de mesurer pour la première fois l'activité optique d'un cristal appartenant à une classe non énantiomorphe. Le tenseur de gyration de la classe $\bar{4}2\,m$ a deux éléments nuls : g_{11} et $g_{22} = -g_{11}$, ce qui interdit le pouvoir rotatoire le long de l'axe optique. La gyration le long d'un axe de cosinus directeur l_1, l_2 et l_3 est : $G = \pm\, g_{11}(l_1^2 - l_2^2)$.

En présence simultanée de biréfringence et d'activité optique, l'application du principe de superposition montre que les modes propres de propagation sont des modes elliptiques. Le retard de phase par unité de longueur entre deux modes propres est :

$$\text{(II.5)} \qquad \Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda}\left((n_e - n_0)^2 + \left(\frac{2G}{n_e + 2n_0}\right)^2\right)^{1/2}.$$

En général, G est petit et les effets de la biréfringence masquent complètement ceux de l'activité optique. D'où l'impossibilité pratique de mesurer le tenseur de gyration des matériaux biréfringents. Dans le thiogallate d'argent, pour $\lambda = 4\,974$ Å, la biréfringence disparaît accidentellement, le cristal est isotrope, il est possible d'observer le pouvoir rotatoire le long des axes binaires. Les résultats des mesures de Hobden indiquent pour ce cristal un pouvoir rotatoire élevé de 522°/mm.

1. Propriétés non linéaires du thiogallate d'argent.

Le groupe ponctuel du cristal est 42 m, les tenseurs de susceptibilité du deuxième groupe et d'effet électro-optique linéaire ont deux composantes non nulles indépendantes :

$$d_{14} = d_{25},\ d_{36} \qquad \text{et} \qquad r_{41} = r_{52},\ r_{63}.$$

Les coefficients électro-optiques ont été déterminés récemment [44] pour une longueur d'onde d= 6 328 Å, assez éloignée de la bande d'absorption. Les valeurs mesurées sont assez comparables à celui de son analogue binaire ZnS.

$$r_{63} = 3{,}0 \pm 0{,}1\ 10^{-12}\ \text{m/V}, \quad r_{41} = 4{,}0 \pm 0{,}2\ 10^{-12}\ \text{m/V}.$$

La relation reliant les composantes de la polarisation non linéaire à celle du champ fondamental s'écrit dans les axes cristallins :

$$\text{(II.6)} \qquad P_x = 2d_{14}E_yE_z,\ P_y = 2d_{25}E_zE_x,\ P_z = 2d_{36}E_xE_y.$$

Si l'on admet que les relations de Kleinman [13] sont satisfaites, les trois composantes de $d_{2\omega}$ sont égales.

Le thiogallate d'argent est un cristal uniaxe négatif. Les formules de Sellmeier (II.4), dont la précision est de $\pm$ 0,005, montrent qu'un accord de phase de type I [46] $0 + 0 \rightarrow e$ peut être réalisé dans le cristal pour des longueurs d'onde du fondamental situées entre 2 μ et 13 μ et qu'un accord de phase de type II [46] $0 + e \rightarrow e$ est possible entre 2,5 μ et 8 μ.

L'étude de ce cristal s'est déroulée en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons cherché à démon-

trer expérimentalement la possibilité de réaliser un accord de phase dans un cristal à structure chalcopyrite et à évaluer l'ordre de grandeur des coefficients non linéaires du matériau. Dans la seconde phase, nous avons procédé à des mesures précises sur plusieurs échantillons et à différentes longueurs d'onde. Les configurations utilisées sont la configuration isotrope et la configuration de l'accord de phase décrites dans la première partie.

2. Etudes des propriétés non linéaires dans l'infrarouge moyen.

La direction de l'accord de phase est définie par la condition $n^0_\omega = n^e_{2\omega}(\alpha'_m)$ qui s'écrit :

$$\text{(II.7)} \quad \sin^2 \alpha'_m = \left(\frac{n^e_{2\omega}}{n^0_\omega}\right)^2 \frac{(n^0_{2\omega})^2 - (n^0_\omega)^2}{(n^0_{2\omega})^2 - (n^e_{2\omega})^2} .$$

A partir des valeurs d'indices déduites des relations de Sellmeier (II. 4), on calcule $\alpha'_m = 60° \pm 10°$.

La configuration de l'accord de phase a été décrite dans la première partie. L'intensité harmonique rayonnée s'exprime par :

$$\text{(II.8)} \quad I_{2\omega} = \frac{c}{8\pi} (4\pi l^2_\omega E^2_\omega)^2 T \left(\frac{n^e_{2\omega}(\alpha')}{n^e_{2\omega}}\right)^2 \times (d_{36} \sin \alpha'_\omega)^2 \left[\frac{\sin \pi L/l_c(\theta)}{(n^e_{2\omega}(\alpha'))^2 - (n^0_\omega)^2}\right]^2 .$$

Au premier ordre en $n^e_{2\omega}(\alpha') - n^0_\omega$, la longueur de cohérence s'écrit :

$$l_c(\theta) \approx \frac{\lambda \cos \theta'_\omega}{4 (n^e_{2\omega}(\alpha') - n^0_\omega)} .$$

La dépendance angulaire de $I_{2\omega}$ est de la forme $\sin^2 \psi/\psi^2$, avec :

$$\psi = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{L}{\cos \theta'_\omega} (n^e_{2\omega}(\alpha') - n^0_\omega) .$$

Le développement de ψ en fonction de l'angle α' au voisinage de la direction de l'accord de phase, s'exprime en faisant intervenir l'angle de double réfraction $\rho(\alpha') = \frac{d}{d\alpha'} \log_e n^e(\alpha')$, par la formule :

$$\text{(II 9)} \quad \psi(\alpha'_\omega) \approx \frac{2\pi}{\lambda} \frac{L}{\cos \theta'_\omega} n^0_\omega \rho(\alpha'_\omega) \Delta\alpha' .$$

La fonction $(\sin \psi/\psi)^2$ prend la valeur 0,5 pour $\psi = 0{,}435\ \pi$. La largeur a mi-hauteur de la courbe d'accord de phase est donc :

$$\text{(II.10)} \quad \Delta\theta_{ext} = n^0_\omega \Delta\alpha' = 0{,}435 \frac{\lambda \cos \theta'_\omega}{L\rho} .$$

Dans la première phase de notre étude, nous n'avons pu disposer que d'un cristal de dimension très réduite. Nous avons découpé un échantillon en forme de lame à face parallèle conformément à la figure 21. L'angle γ entre l'axe optique et la normale du dioptre est de 48°. Dans l'expérience, le cristal est en rotation autour d'un axe parallèle à l'arête A B et la polarisation

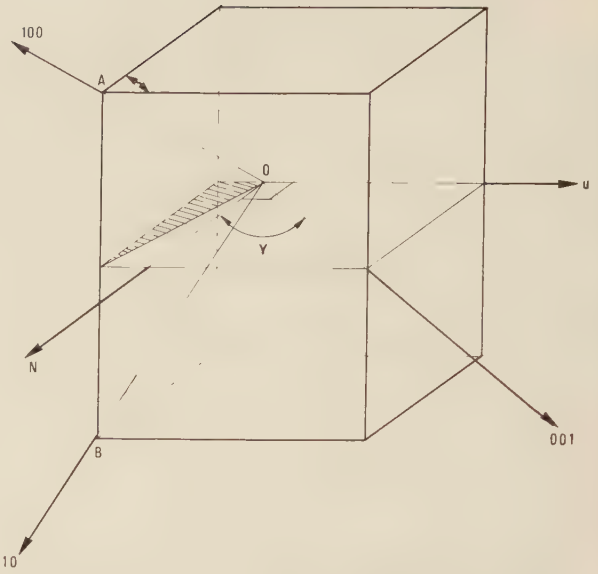


FIG. 21. — Taille du premier échantillon de $AgGaS_2$.

électrique du faisceau laser est parallèle à l'axe de rotation. L'angle β qui détermine le facteur de projection (1re partie, I.50) reste constant au cours de la rotation et conserve la valeur de 45° qui correspond à l'interaction maximale.

L'accord de phase a été trouvé [47] après une rotation correspondant à un angle interne de réfraction de $19{,}5° \pm 2°$. L'angle d'accord de phase mesuré est donc :

$$\alpha'_m = 67{,}5° \pm 2° .$$

Ce résultat est en accord satisfaisant avec la valeur théorique. L'enregistrement de l'intensité harmonique en fonction de l'angle de rotation est donné figure 22.

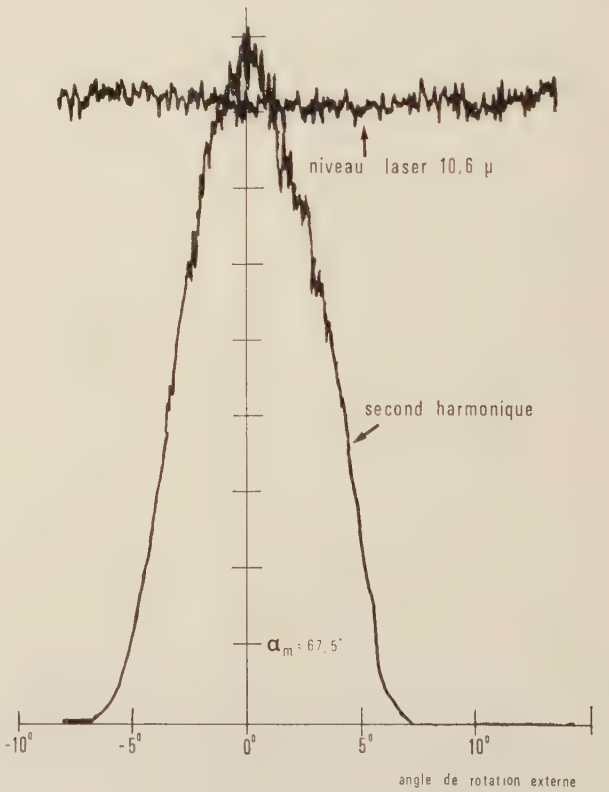


FIG. 22. — Accord de phase dans le thiogallate d'argent.

La largeur à mi-hauteur de cette courbe est $\Delta\theta = (8, 8^\circ \pm 1^\circ)$; la valeur calculée à partir de la formule (II. 20) est en bon accord avec ce résultat, $\Delta\theta_{cal} = 8^\circ \pm 1^\circ$.

Ce résultat est la première démonstration expérimentale de la possibilité d'accord de phase dans les cristaux à structure chalcopyrite.

Nous avons évalué la valeur du coefficient d_{36} en comparant la hauteur du pic d'accord de phase aux franges sinusoïdales obtenue sur un prisme d'arséniure de gallium. On obtient d_{36} ($AgGaS_2$) $\approx$ (0,4 $\pm$ 0,15) d_{14} (GaAs), soit la valeur absolue d_{36} ($AgGaS_2$) $\approx 1{,}310^{-7}$ ues. Mais il faut remarquer que dans cette méthode de comparaison les configurations de génération d'harmonique sont très différentes, d'où de nombreuses possibilités d'erreurs systématiques.

Dans la seconde phase de notre étude, nous avons pu disposer de plusieurs cristaux. Nous avons examiné quatre échantillons, que nous désignons par T1, T2, T3, T4. L'échantillon T1 a déjà été décrit. L'échantillon T2 a une géométrie analogue, mais avec $\gamma = 75^\circ$. Les échantillons T3 et T4 ont été découpés conformément à la figure 23. L'échantillon T3 est très

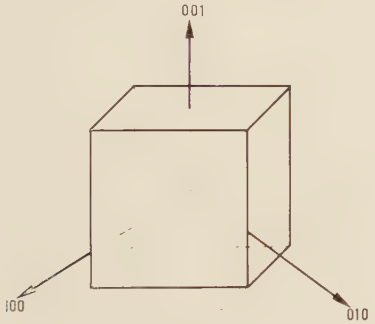


Fig. 23. — Taille des échantillons T3 et T4 de $AgGaS_2$.

légèrement prismatique ($\widehat{S} = 4^\circ$) et a été découpé dans le même cristal que T2 .

Les échantillons T1 et T2 permettent l'accord de phase, ils ont été comparés à deux cristaux de proustite [48] taillés à l'accord de phase. L'orientation du cristal de proustite comparé à T1 correspond au coefficient non linéaire efficace $d = d_{31} \sin\theta_m + d_{22} \cos\theta_m$, alors que celui comparé à T2 correspond à $d_- = d_{31} \sin\theta_m - d_{22} \cos\theta_m$. Les caractéristiques de focalisation du faisceau laser ont été choisies de sorte que les longueurs d'ouverture l_a [49] et les longueurs de focalisation l_f [50] des différents échantillons soient bien supérieurs à leurs épaisseurs. L'absorption résiduelle des cristaux n'étant pas négligeable, nous avons utilisé pour l'analyse les formules de la première partie (I.42) et (I.43). Les paramètres décrivant l'absorption de nos échantillons sont donnés dans le tableau XVI.

Tableau XVI — *Paramètres décrivant l'absorption*

	α^0_ω	$\alpha^e_{2\omega}$	ch $(\pi L/l_e)$	exp $(-\gamma L)$
T1	2,4 cm^{-1}	3,8 cm^{-1}	1,004	0,45
T2	2,6 cm^{-1}	5,2 cm^{-1}	1	0,46

Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau XVII.

Tableau XVII — *Paramètres mesurés*

	θ_m	$\Delta\theta_{exp}$	$\Delta\theta_{cal}$	d_{36}
T1	67,5° $\pm$ 2°	8,8° $\pm$ 1°	8° $\pm$ 1°	(1,2 $\pm$ 0,2) d_- (Ag_3AsS_3)
T2	67° $\pm$ 2°	10° $\pm$ 1°	12° $\pm$ 2°	(0,66 $\pm$ 0,1) d_+ (Ag_3AsS_3)

On en déduit que $d_+/d_- = 1{,}74$, ce qui est en bon accord avec les résultats de Hulme [48].

L'échantillon prismatique T3 a été comparé à un prisme d'arséniure de gallium. La longueur de cohérence mesurée à l'incidence normale est :

$$l_c = \frac{\lambda}{4(n^0_\omega - n^e_{2\omega})} = 365 \pm 20\ \mu\ ;$$

et le rapport des coefficients non linéaires :

$$d_{36}\,(AgGaS_2) = (0{,}15 \pm 0{,}03)\, d_{14}\,(GaAs)$$

3. Mesure du coefficient non linéaire dans le proche infrarouge.

Pour cette mesure, nous avons utilisé l'échantillon T4 découpé conformément au croquis de la figure 23. La polarisation du laser est parallèle au plan XY et induit dans le milieu une polarisation non linéaire parallèle à l'axe z, ce qui réalise la configuration *isotrope*. Les variations de l'intensité harmonique sont enregistrées, alors que l'échantillon est animé d'un mouvement de rotation uniforme autour de l'axe optique.

La mesure des positions des minimums des franges par rapport à la position de la normale permet de déterminer la dispersion. Le dépouillement a été fait sur ordinateur à l'aide d'un programme de lissage. Le meilleur accord est obtenu pour :

$$n^0_\omega = 2{,}4401\ , \qquad n^e_{2\omega} = 2{,}5988\ .$$

L'écart quadratique moyen sur la différence d'indices, $\Delta n = n^e_{2\omega} - n^0_\omega = 0{,}1587$, est inférieur à 0,0005. Le matériau de référence est le quartz. Pour déterminer la valeur du rapport des coefficients non linéaires, nous avons comparé l'amplitude maximale des enveloppes des franges de Maker obtenues sur les deux matériaux. Comme pour le calcul de la dispersion des indices, l'analyse des données expérimentales a été effectueé sur ordinateur. L'absorption résiduelle du thiogallate d'argent est assez importante :

$$\alpha^0_\omega = 1{,}64\ cm^{-1}\ , \quad \alpha^e_\omega = 1{,}70\ cm^{-1}\ ,$$
$$\alpha^0_{2\omega} = 2{,}68\ cm^{-1}\ , \quad \alpha^e_{2\omega} = 1{,}84\ cm^{-1}\ .$$

L'épaisseur de l'échantillon, $L = 0{,}2134$ cm, est assez faible ; de même la différence $\alpha^0_\omega - \frac{1}{2}\alpha^e_{2\omega} = 0{,}72\ cm^{-1}$.

Les résultats du paragraphe concernant les matériaux légèrement absorbants montrent que le flux harmonique est de la forme :

$$e^{-\gamma L}\left(\mathrm{ch}\left(\frac{\pi L}{l_e(\theta)}\right) - \cos\left(\frac{\pi L}{l_e(\theta)}\right)\right).$$

Dans le cas présent, $\mathrm{ch}(\pi L/l_e(\theta)) \approx \mathrm{ch}\ (0{,}17)$

= 1,014, ce qui est très proche de l'unité. Il est donc possible d'analyser les résultats expérimentaux sans tenir compte de la variation de la forme des franges due à l'absorption et en corrigeant seulement l'amplitude de l'enveloppe par le facteur $e^{+\gamma L} \approx 1{,}93$.

Finalement, le rapport des coefficients non linéaires des deux matériaux est :

$$\frac{d_{36}(AgGaS_2)}{d_{11}(SiO_2)} = 77 \pm 15 .$$

La valeur absolue du coefficient nonlinéaire du thiogallate est donc :

● $$d_{36}\,(AgGaS_2) = (92 \pm 18).10^{-9}\ \text{ues}$$

Discussion.

Pour affecter au coefficient d_{36} du thiogallate une valeur absolue, nous utiliserons les valeurs suivantes pour les coefficients non linéaires des matériaux de référence :

$d_{14}(GaAs) = 3.20\ 10^{-9}$ ues, $d_{11}(SiO_2) = 1{,}2\ 10^{-9}$ ues, $d_{+}(Ag_3AsS_3) = 75\ 10^{-9}$ ues, $d_{-}(Ag_3AsS_3) = 45\ 10^{-9}$ ues.

Pour la proustite, nous avons utilisé la mesure de Hulme [48], qui est relative et compare ce cristal au niobate de lithium, ainsi que la valeur la plus précise des coefficients non linéaires de ce matériau [45].

Les valeurs absolues déduites de nos mesures relatives sont finalement :

Echantillon	d_{36}
T1	54 10^{-9} esu
T2	52 10^{-9} esu
T3	47 10^{-9} esu
T4	92 10^{-9} esu

Pour tenir compte de la dispersion des susceptibilités non linéaires, nous considérerons avec R. C. Miller [51] le tenseur $\Delta_{ijk}^{\omega_1\omega_2\omega_3}$ défini par :

$$\Delta_{ijk}^{\omega_1\omega_2\omega_3} = \frac{d_{ijk}^{\omega_1\omega_2\omega_3}}{\chi_{ii}^{\omega_1}\,\chi_{jj}^{\omega_2}\,\chi_{kk}^{\omega_3}} .$$

L'intérêt de ce tenseur réside dans le fait qu'il est à peu près constant pour tous les matériaux connus, et qu'il est également à peu près indépendant des fréquences. La contribution essentielle de la dispersion étant traduite par les variations des susceptibilités linéaires [52, 53]. Pour le thiogallate d'argent, on peut calculer :

	I R	Visible
d_{36}	50 10^{-9} ues	92 10^{-9} ues
Δ_{36}	1,1 10^{-6} ues	1,2 10^{-6} ues

Les valeurs du delta de Miller sont remarquablement constantes, ce qui montre la cohérence des deux ensembles de mesure.

Le seuil des dommages optiques [47] du thiogallate d'argent a été déterminé dans le proche infrarouge ; ce seuil est de 20 MW/cm². Il n'a pas été possible d'induire dans le cristal des modifications d'indice de réfraction à $\lambda = 6\,328$ Å.

En dehors du fait que nos mesures sur le thiogallate d'argent prouvent de manière irréfutable l'intérêt de la structure chalcopyrite en optique non linéaire, elles précisent aussi les grandes possibilités pratiques du cristal lui-même. A titre d'exemple, le seuil théorique d'un oscillateur paramétrique pompé à 1,06 μ avec la géométrie optimale [4] est de 60 W. Les paramètres utilisés pour le calcul sont les suivants : $\alpha_m = 45°$, perte par passage 0,1, longueur du cristal $L = 0{,}3$ cm. Ce résultat est à comparer avec le seuil de plusieurs centaines de watts d'un oscillateur utilisant un cristal de pyrargirite de 1 cm. La différence vient à la fois des valeurs des coefficients non linéaires, mais aussi de la très faible valeur de l'angle de double réfraction ρ, du thiogallate d'argent.

II.4. TEST QUALITATIF SUR QUELQUES AUTRES COMPOSÉS TERNAIRES

Il nous a été impossible de disposer de monocristaux d'autres composés ternaires ayant des qualités cristallines et optiques suffisantes pour permettre une étude complète de leurs propriétés diélectriques.

Pour deux composés, $AgInS_2$ et $AgGaSe_2$, nous avons pu effectuer des tests de génération de second harmonique et mesurer le domaine de transparence. $AgInS_2$ présente deux phases : l'une de structure chalcopyrite et l'autre hexagonale de type énargite. Dans le cristal dont nous avons pu disposer, les deux phases étaient présentes et nous avons été très gênés dans nos expériences de génération d'harmonique par de graves défauts d'inhomogénéité d'indice.

Le composé $AgGaSe_2$ est peut-être le plus intéressant de la famille I-III-VI_2. Il présente un domaine de transparence très étendu de 0,7 μ à 18 μ (Fig. 24) ;

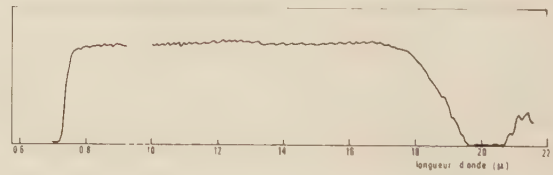


Fig. 24. - Transmission du $AgGaSe_2$.

la compression de la maille qui est élevée, $\tau = 0{,}177$, doit lui conférer une biréfringence du même ordre de grandeur que celle du thiogallate d'argent. Nous avons pu observer une très substantielle génération d'harmonique sur des petites plaquettes non orientées. Mais les inhomogénéités de transmission ont interdit toute mesure.

Enfin, des tests de génération d'harmonique se sont révélés positifs sur des cristaux de dimensions très réduites ($\approx$ 100 μ) des composés suivants : $CuAlS_2$, $CuAlSe_2$, $CuGaS_2$, $ZnSiP_2$, $ZnSiAs_2$.

● Ce signe typographique indique une formule encadrée sur le manuscrit.

CONCLUSION

Dans cet article nous avons présenté l'étude expérimentale des propriétés diélectriques de certains composés à structure tétraédrique : les composés binaires I-VII et le composé ternaire à structure chalcopyrite $AgGaS_2$ de la famille I-III-VI_2. Cette étude a permis de dégager les propriétés particulières des halogénures de cuivre et de présenter pour la première fois en optique non linéaire les composés à structure chalcopyrite. L'interprétation théorique des résultats de nos mesures sera donnée dans la troisième et dernière partie de l'étude que nous présentons.

(A suivre).

Manuscrit reçu le 5 *juin* 1972.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Soref (R. A.), Mous (M. W.). Optical second-harmonic generation in ZnS-CdS and CdS-CdSe alloys (Génération de second harmonique optique dans les alliages de ZnS-CdS et CdS-CdSe). *J. appl. Phys.*, U. S. A. (juill. 1964), **35,** nº 7, pp. 2152-2158.

[2] Patel (C. K. N.). Optical harmonic generation in the infrared using a CO_2 laser (Génération d'harmoniques optiques dans l'infrarouge à l'aide d'un laser à CO_2). *Phys. Rev. Letters*, U. S. A. (4 août 1966), **16,** nº 14, pp. 613-616.

[3] Wynne (J. J.), Bloembergen (N.). Measurements of the lowest-order nonlinear susceptibility in III-V semiconductors by second harmonic generation with a CO_2 laser (Mesures de la susceptibilité non linéaire d'ordre le plus bas, dans les semiconducteurs III-V par la génération de second harmonique à l'aide d'un laser à CO_2). *Phys. Rev.*, U. S. A. (15 déc. 1969), **188,** nº 3, pp. 1211-1220.

[4] Jerphagnon (J.), Schwab (C.), Chemla (D. S.). Génération de second harmonique dans le chlorure cuivreux. *C.R. Acad. Sci.*, Fr. (6 nov. 1967), **265 B,** nº 19, pp. 1032-1033.

[5] Jerphagnon (J.), Schwab (C.). Milieu optique non linéaire et dispositif doubleur ou changeur de fréquence et dispositif paramétrique incorporant ledit milieu. *Brevet français* nº 1558510 demandé le 3 janvier 1968, délivré le 20 janvier 1969.

[6] Gandrud (W. B.). On the possibility of phase-matched infrared mixung using induces birefringence (Sur la possibilité d'obtenir l'accord de phase dans les mélanges de fréquences dans l'infrarouge par biréfringence réduite). *I.E.E.E. J., QE*, U. S. A. (mars 1971), **7,** nº 3, pp. 132-133.

[7] Cardona (M. A.). Optical properties of the silver and cuprous halides (Propriétés optiques des halogénures de cuivre et d'argent). *Phys. Rev.*, U. S. A. (janv. 1963), **129,** nº 1, pp. 69-78.

[8] Plendi (J. M.), Hadni (A.), Claudel (J.), Henninger (Y.), Marlot (G.), Striner (P.), Nansur (L. C.). Far infrared study of the copper halides at low temperatures (Etude dans l'infrarouge lointain des halogénures de cuivre à basse température). *Appl. Optics*, U.S.A. (mars 1966), **5,** nº 3, pp. 397-401.

[9] Chemla (D. S.), Kupecek (P.), Schwartz (C.), Schwab (C.), Goltzene (A.). Non linear properties of cuprous halides (Propriétés non linéaires des halogénures cuivreux). *I.E.E.E. J., QE*, U. S. A. (mars 1971), **7,** nº 3, pp. 126-132.

[10] Feldman (A.), Horowitz (J.). Refractive index of cuprous chloride (Indice de réfraction du chlorure cuivreux). *J. opt. Soc. Amer.* (nov. 1969), **59,** nº 11, pp. 1406-1408.

[11] Chemla (D. S.). Propriétés diélectriques linéaires et non linéaires des cristaux à structure tétraédrique. I. Génération de second harmonique des ondes lumineuses dans les cristaux non linéaires. *Ann. Télécommunic.*, Fr. (1972), **27,** nos 5-6, pp. 311-340.

[12] Mc Fee (J. M.), Goyd (G. D.), Schmid (P. H.). Redetermination of the non linear optical coefficients of Te and GaAs by comparison with Ag_3SbS_3 (Redétermination des coefficients non linéaires optiques du tellure et de l'arséniure de gallium par comparaison avec la pyragyrite). *Appl. Phys. Letters*, U. S. A. (1970), **17,** nº 2, pp. 57-59.

[13] Kleinman (D. A). Non linear dielectric polarization in optical media (Polarisation non linéaire dans les milieux optiques). *Phys. Rev.* (1962), **126,** p. 1977.

[14] Jerphagnon (J.), Kurtz (S. K.). Optical non linear susceptibilities : accurate relative values for quartz, ammonium dihydrogen phosphate, and potassium dihydrogen phosphate (Susceptibilités optiques non linéaires : valeurs relatives exactes pour le quartz et les monophosphates d'ammonium et de potassium). *Phys. Rev.*, U. S. A. (15 févr. 1970), **1 B,** nº 4, pp. 1739-1744.

[15] Kurtz (S. K.), Bechman (R.). Non linear dielectric susceptibilities of crystals (Susceptibilités diélectriques non linéaires des cristaux). *Landolt-Bornstein* (1969), groupe 3, vol. 2, Berlin, Springer, pp. 167-209.

[16] Sterzer (F.), Blattner (D.), Miniter (S.). Cuprous chloride light modulators (Modulateurs optiques à chlorure de cuivre). *J. opt. Soc. Amer.* (janv. 1964), **54,** nº 1, pp. 62-65.

[17] Schwab (C.), Robino (P.). Photoelastic properties of cuprous halides (Propriétés photoélastiques des halogénures cuivreux). *Optics. Comm.* (1971), **A 4,** pp. 304-306.

[18] Parthe (E.). Crystal chemistry of tetrahedral structures (Chimie cristalline des structures tétraédriques). *Gordon and Breach*, G. B. (1966), 176 p.

[19] Phillips (J. C.). A posteriori theory of covalent bonding (Une théorie *a posteriori* des liaisons covalentes). *Phys. Rev. Letters*, U. S. A. (21 août 1967), **19,** nº 8, pp. 415-417.

[20] Walter (J. P.), Cohen (M. L.). Electronic charge densities in semiconductors (Densités de charge électronique dans les semiconducteurs). *Phys. Rev. Letters*, U. S. A. (4 janv. 1971), **26,** nº 1, pp. 17-19.

[21] Phillips (J. C.). Dielectric definition of electronegativity (Définition diélectrique de l'électronégativité). *Phys. Rev. Letters*, U. S. A. (11 mars 1968), **20,** nº 11, pp. 550-553.

[22] Phillips (J. C.), Van Vechten (J. A.). Dielectric classification of crystal structures, ionization potentials, and band structures (Classification diélectrique des structures cristallines, potentiels d'ionisation et structures de bandes). *Phys. Rev. Letters*, U. S. A. (7 avril 1969), **22,** nº 14, pp. 705-708.

[23] Pauling (L.), Huggins (M. L.). Covalent radii of atoms and inter atomic distances in crystals containing electron-pair bonds (Rayons covalents des atomes et distances atomiques dans les cristaux contenant des liaisons par paires d'électrons). *Z. Kristall*, Dtsch. (1934), **87,** pp. 205 208.

[24] Van Vechten (J. A.), Phillips (J. C.). New set of tetraedral covalent radii (Un nouvel ensemble de rayons covalents tétraédraux). *Phys. Rev.*, U. S. A. (15 sept. 1970), **2 B,** nº 6, pp. 2160-2167.

[25] Abrahams (J. C.), Bernstein (J. L.). Crystal structure of luminescent $ZnSiP_2$ (Structure cristalline du composé luminescent $ZuSiP_2$). *J. Chem. Phys.*, U. S. A. (1970), **52,** p. 5 607.

[26] Abrahams (J. C.), Bernstein (J. L.). Luminescent piezoelectric $CdSiP_2$: normal probability plot analysis crystal structure and generalized structure of

the $A^{II}B^{III}C_2^V$ (Le composé luminescent et piézoélectrique CdSiPe. Analyse par diagramme de probabilité normalisée. Structure cristalline et structure générale des composés de la famille $A^{II}B^{III}C_2^V$). *J. Chem. Phys.*, U. S. A. (1971), **55,** p. 769.

[27] Austin (T. G.), Goodman (C. H. L.), Pengilly (A. E.). New semi conductors with the chalcopyrite structure (Nouveaux semiconducteurs à structure chalcopyrite). *J. of Electr. Soc.* (1956), **103,** p. 609.

[28] Pamplin (B. R.). A new group of compounds with Diamond type (chalcopyrite) structure (Un nouveau groupe de composés à structure (chalcopyrite) du type diamant (*Nature* (1957), **179,** p. 828.

[29] Goryunova (N. A.). Compound diamond like semiconductors (Chimie des semiconducteurs apparentés au diamant). Len-St-Univ (1963).

[30] Borshchevski (A. S.), Goryunova (N. A.), Kesamanly (F. P.), Nasledov (N. D.). Semiconducting $A^{II}B^{IV}C_2^V$ compounds (Composés $A^{II}B^{IV}C_2^V$ semiconducteurs). *Phys. Status solidi*, Dtsch. (1967), **21,** n° 1, pp. 9-55.

[31] Goryunova (N. A.), Poplaniroï (A. S.), Polygalov (Y. I.), Chaldypshev (V. A.). Energy band structure of ternary diamond like $A^2B^4C_2^5$ type semiconductors (Structure de bande des semiconducteurs ternaires $A^2B^4C_2^5$ à structure apparentée à celle du diamant). *Phys. Status solidi*, Dtsch. (1970), **39,** n° 1, pp. 9-17.

[32] Rowe (J. E.), Shay (S. L.). Extension of the quasi-cubic model to ternary chalcopyrite crystals (Extension du modèle quasi cubique aux cristaux ternaires de chalcopyrite). *Phys. Rev.*, U. S. A. (15 janv. 1971), **3 B,** n° 2, pp. 451-453.

[33] Noblanc (J. P.), Loudette (J.), Durrafourg (G.), Robertson (D. S.). Visible cathodoluminescence of $AgGaS_2$: a I-II-VI_2 chalcopyrite compound (Cathodoluminescence visible de $AgGaS_2$: un composé à structure chalcopyrite I-II-VI_2). *Appl. Phys. Letters*, U. S. A. (1972), **20,** n° 7, pp. 257-259.

[34] Shay (J. L.), Tell (B.), Kasper (H. M.), Schiavone (L. M.). P - d hybridation of the valence band of I-III-VI_2 compounds (Hybridation des couches p et d des bandes de valence des composés I-III-IV_2). *Phys. Rev.*, U. S. A. *(A paraître.)*

[35] Shay (J. L.), Leheny (R. F.), Buehler (E.), Wernick (J. H.). Cathodoluminescence of $ZnSiP_2$ and $CdSnP_2$ (Cathodoluminescence de $ZnSiP_2$ et $CdSnP_2$). *J. of Luminescence* (1970), 1, 2, p. 851.

[36] Shay (J. L.), Buehler (E.), Wernick (J. H.). Electronflectance study of the energy band structure of $CdSnP_2$ (Etude par électroréflectance de la structure des bandes d'énergie de $CdSnP_2$). *Phys. Rev.*, U. S. A. (15 nov. 1970), **2 B,** n° 10, pp. 4104-4109.

[37] Shay (J. L.), Buehler (E.), Wernick (J. H.). Optical properties and electronic structure of $ZnSiAs_2$ (Propriétés optiques et structure électronique de $ZnSiAs_2$). *Phys. Rev.*, U. S. A. (15 mars 1971), **3 B,** n° 6, pp. 2004-2011.

[38] Tell (B.). Shay (J. L.), Kasper (H. M.). Electrical properties, optical properties and band structure of $CuGaS_2$ and $CuInS_2$ (Propriétés électriques, propriétés optiques et structure de bande de $CuGaS_2$ et $CuInS_2$). *Phys. Rev.*, U. S. A., (1971), **4** B, n° 8, pp. 2463-2471.

[39] Nahory (R. E.), Shah (J.), Lette (R. C.), Buehler (E.), Wernick (J. H.). Sharp-line photoluminescence in $ZnSiP_2$ (Raie fine de photoluminescence dans $ZnSiP_2$). *Phys. Rev.*, U. S. A. (15 juin 1970), **1 B,** n° 12, pp. 4677-4686.

[40] Zlatkin (L. B.), Markov (J. F.), Stekhanov (A. I.), Shur (M. S.). Lattice reflection and optical constants of $ZnSnP_2$ crystals with chalcopyrite and sphalerite structure (Réflexion de réseaux et constantes optiques des cristaux de $SnZnP_2$ à structure de chalcopyrite et de sphalérite). *Phys. Status solidi*, Dtsch. (1969), **32,** n° 1, pp. 473-479.

[41] Zlatkin (L. B.), Markov (J. F.), Orlov (V. M.), Sokolova (V. I.), Shur (M. S.). Reflection and absorption of $CdSnP_2$ crystals in the infrared region (Réflexion et absorption des cristaux de $CdSnP_2$ dans l'infrarouge). *Sov. Phys., Semiconductors*, U. S. A. (janv. 1971), **4,** n° 7, pp. 1181-1183.

[42] Chedzey (H. A.), Marshall (D. J.), Robertson (D. S.), Parfitt (H. T.). A study of the melt growht of simple-cristal thiogallate (Une étude de la croissance par fusion de cristaux de thiogallate). *J. Phys.*, G. B. (1971), D, **4,** n° 9, pp. 1320-1324.

[43] Hobden (M. V.). Optical activity in a non enantiomorphons crystal silver gallium sulphide (Activité optique dans un cristal non énianitiomorphe de sulfure de gallium et d'argent). *Nature*, G. B. (18 nov. 1967), **216,** n° 5116, p. 678.

[44] Hobden (M. V.). Optical activity in a non-enantromorphous crystal : $AgGaS_2$ (Activité optique dans un cristal enantromorphe : $AgGaS_2$). *Acta Cryst.*, **A 24** (1968), p. 673.

[45] Cound (V. M.), Davies (P. H.), Hulme (K. F.), Robertson (D. S.). Electro-optic coefficient of silver thiogallate ($AgGaS_2$) (Coefficients électrooptiques du thiogallate d'argent [$AgGaS_2$]). *J. Phys.*, **C 3,** G. B. (1970), p. 83.

[46] Midwinier (J. E.), Warner (J.). The effects of phase matching method and of uniaxial crystal symmetry on the polar distribution of second-order non-linear optical polarization (Les effets de la méthode d'égalisation des phases et de la symétrie du cristal uniaxe sur la distribution polaire de la polarisation non linéaire de second ordre des ondes lumineuses). *Brit. J. appl. Phys.* (août 1965), **16,** n° 8, pp. 1135-1142.

[47] Chemla (D. S.), Kupecek (P.), Robertson (D. S.), Smith (R. C.). Silver thiogallate, a new material with potential for infrared devices (Le thiogallate d'argent : un nouveau matériau à intérêt potentiel pour les dispositifs paramétriques infrarouges). *Optics Comm.* (1971), **3,** p. 29.

[48] Hulme (K. F.), Jones (D.), Davies (P. H.), Hobden (M. V.). Synthetic proustite (Ag_3AsS_3) : a new cristal for optical mixing (Proustite synthétique (Ag_3AsS_3) : nouveau cristal pour le mélange des ondes lumineuses). *Appl. Phys. Letters*, U. S. A. (15 févr. 1967), **10,** n° 4, pp. 133-135.

[49] Boyd (G. D.), Ashkin (A.), Dzedzic (J. N.), Kleinman (D. A.). Second harmonic generation of light with double refraction (Génération de second harmonique des ondes lumineuses par la double réfraction). *Phys. Rev.*, U. S. A. (15 févr. 1965), **137,** n° 4 A, pp. 1305-1320.

[50] Kleinman (D. A.), Ashkin (A.), Boyd (G. D.). Second-harmonic generation of light by focused laser beams (Génération de second harmonique de la lumière par des rayons laser focalisés). *Phys. Rev.*, U. S. A. (6 mai 1966), **145,** no n° 1, pp. 338-379.

[51] Miller (R. C.). Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals (Génération de second harmonique des ondes lumineuses dans les cristaux piézoélectriques). *Appl. Phys. Letters*, U. S. A. (1er juil. 1964), **5,** n° 1, pp. 17-19.

[52] Parson (F. G.), Chang (R. K.). Measurement of the non linear susceptibility dispersion by dye lasers (Mesure de la dispersion des susceptibilités non linéaires à l'aide d'un laser à colorant). *Optics Comm.* (1971), **3,** p. 173.

[53] Wynne (J. J.). Dispersion of the lowest-order optical non linearity in InSb (Dispersion de la linéarite de l'ordre le plus bas des ondes lumineuses dans InSb). *Phys. Rev. Letters*, U. S. A. (5 juil. 1971), **27,** n° 1, pp. 17-20.

Imprimerie Jacques et Demontrond, 26, rue Ernest-Renan - Besançon

Extrait ANNALES DES TÉLÉCOMMUNICATIONS, tome 27, n^{os} 11-12
novembre-décembre 1972

PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES LINÉAIRES ET NON LINÉAIRES DES CRISTAUX A STRUCTURE TÉTRAÉDRIQUE

TROISIÈME PARTIE

THÉORIE DES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DES COMPOSÉS A STRUCTURE TÉTRAÉDRIQUE

par

Daniel S. CHEMLA

Docteur ès sciences physiques *

RÉSUMÉ. — *Dans cette 3^{e} partie, l'auteur discute l'interprétation théorique des résultats expérimentaux exposés dans la seconde partie (Ann. Télécommunic.* (1972), 27, n^{os} 7-8, *pp.* 362-343*). A cet effet, il rappelle les principes du calcul des susceptibilités linéaires et non linéaires des cristaux. Puis il analyse du point de vue de la théorie des groupes, les propriétés d'invariance de ces tenseurs, cela afin d'énoncer les lois générales de la décomposition géométrique des tenseurs de susceptibilité en sommes de tenseurs de polarisabilité des unités microscopiques qui constituent le cristal. Finalement, l'auteur applique la théorie de Phillips des composés binaires aux halogénures de cuivre, et la généralise pour expliquer les propriétés diélectriques des composés à structure tétraédrique et, plus particulièrement, des composés ternaires à structure chalcopyrite.*

PLAN. — • 1 : ***Principe du calcul des susceptibilités des cristaux*** 1.1. *Calcul formel des susceptibilités;* 1.2. *Le champ local;* 1.3. *Le choix des unités microscopiques.* • II : ***Théorie de la décomposition géométrique d'un cristal en liaisons*** II.1. *Composantes cartésiennes et sphériques des tenseurs de susceptibilité;* II.2. *Composantes irrégulières des tenseurs de susceptibilité d'un cristal;* II.3. *Composantes irréductibles des tenseurs de polarisabilité d'une liaison;* II.4. *Transformation des composantes irréductibles des tenseurs de polarisabilité dans un changement de base.* • III: ***Théorie spectroscopique des composantes diélectriques*** III.1. *Expression de la constante diélectrique d'un solide;* III.2. *Définition macroscopique des constantes diélectriques.* • IV : ***Interprétation de la théorie de Phillips et extension à des composés plus complexes*** IV.1. *Expression macroscopique des polarisabilités linéaires;* IV.2. *Propriétés diélectriques linéaires et polymorphisme des halogénures cuivreux;* IV.3. *Extension de la théorie spectroscopique aux composés plus complexes.* • V : ***Biréfringence des composés à structure chalcopyrite*** V.1. *Expression de la biréfringence;* V.2. *Biréfringence des composés* II-IV-V_2*;* V.3. *Biréfringence des composés* I-III-VI_2. • VI : ***Propriétés diélectriques non linéaires des composés à structure tétraédrique*** VI.1. *Polarisabilité quadratique et dérivées de polarisabilités linéaires;* VI.2. *Calcul de la polarisabilité quadratique dans le modèle de Levine;* VI.3. *Discussion des résultats expérimentaux concernant les non-linéarités des halogénures de cuivre - limite du modèle de Levine;* VI.4. *Evaluation des valeurs des susceptibilités non linéaires des composés ternaires à structure chalcopyrite.* • *Conclusion.* • *Bibliographie* (63 réf.).

INTRODUCTION

Dans cette partie, nous discutons l'interprétation théorique des résultats expérimentaux exposés dans la seconde partie. A cet effet, nous rappelons les principes du calcul des susceptibilités linéaires et non linéaires des cristaux. Puis nous analysons du point de vue de la théorie des groupes les propriétés d'invariance de ces tenseurs, cela afin d'énoncer les lois générales de la décomposition géométrique des tenseurs de susceptibilité en sommes de tenseurs de polarisabilité des unités microscopiques qui constituent le cristal. Finalement, nous appliquons la théorie de Phillips des composés binaires aux halogénures de cuivre et nous la généralisons pour expliquer les propriétés diélectriques des composés à structure tétraédriques et, plus particulièrement, des composés ternaires à structure chalcopyrite.

I. PRINCIPE DU CALCUL DES SUSCEPTIBILITÉS DES CRISTAUX

I.1. Calcul formel des susceptibilités.

Le spectre optique des cristaux diélectriques présente deux domaines distincts. D'une part, la région

* Ingénieur contractuel au CNET, groupement PHYSIQUE ÉLECTRONIQUE ET COMPOSANTS, groupe OPTIQUE NON LINÉAIRE.

des grandes longueurs d'onde, correspondant à des fréquences inférieures ou de l'ordre de grandeur des fréquences de vibration de réseau ; d'autre part, la région des courtes longueurs d'onde, correspondant à des fréquences comprises entre les fréquences de transition électronique et les fréquences vibrationnelles.

Le tenseur de susceptibilité du premier ordre $\chi(\omega)$ dépend d'une seule fréquence. Dans l'étude des propriétés linéaires des cristaux, les deux régions du spectre peuvent être étudiées séparément. Dans la première, le mécanisme dominant est l'interaction du réseau ionique avec le champ électromagnétique, alors que dans la seconde, les propriétés diélectriques sont gouvernées par l'interaction du champ avec les bandes électroniques.

La susceptibilité du deuxième ordre $d(\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2)$ dépend du couple de fréquences ω_1 et ω_2 des champs en interaction dans le cristal. Dans l'étude des propriétés diélectriques du second ordre, trois éventualités sont à envisager.

1) Toutes les fréquences ω_1, ω_2 et ω_3 sont dans le domaine situé au-dessous des vibrations de réseau. Exemple : addition de fréquences dans l'infrarouge lointain ou de micro-ondes. Le mécanisme dominant les propriétés du tenseur d est purement ionique.

2) Toutes les fréquences ω_1, ω_2 et ω_3 sont en dessous des fréquences de transition électronique, mais bien au-dessus des fréquences vibrationnelles. Exemple : génération d'harmonique dans le visible. On peut alors considérer que les ions sont fixes à leur position idéale, les propriétés de d sont gouvernées par l'interaction des électrons du cristal avec le champ électromagnétique.

3) L'une des trois fréquences est située au-dessous des vibrations de réseau, alors que les deux autres sont bien au-dessus. Exemple : la rectification de la lumière ou l'effet électro-optique linéaire. Dans ce cas, c'est la modification des propriétés électroniques due à l'interaction du réseau ionique avec le champ de basse fréquence qui est responsable des caractéristiques diélectriques du cristal.

Comme nous nous intéressons essentiellement aux phénomènes de génération de second harmonique dans le visible et l'infrarouge proche et moyen, nous supposerons dans ce qui suit que toutes les fréquences considérées sont situées bien au-dessus des vibrations de réseau, mais en dessous des transitions électroniques.

De nombreux auteurs [1, 2, 6] ont considéré le calcul formel des susceptibilités linéaires et non linéaires des cristaux. Une excellente revue de ces théories a été donnée par J. Ducuing et C. Flytzanis [7].

Ces calculs reposent sur les principes suivants : le cristal est décomposé en unités microscopiques indépendantes qui sont soumises à un champ électromagnétique $\{\vec{E}_{loc}, \vec{B}_{loc}\}$. La première difficulté est due au fait que le champ local vu par les unités microscopiques est lié au champ appliqué au cristal $\{\vec{E}, \vec{B}\}$ de manière très compliquée, point sur lequel nous reviendrons en fin de paragraphe. Les états quantiques des unités microscopiques sont définis par leur fonction d'onde $|n>$. Soit H_{int} l'hamiltonien d'interaction champ électromagnétique-unité microscopique. Si une unité microscopique dont l'état de base est $|0>$ est soumise à la perturbation H_{int}, elle se retrouve après l'interaction dans l'état $|\psi_+>$ (8).

$$(I.1) \qquad |\psi_+> = |0> + G H_{int} |\psi_+> .$$

Dans cette expression, G est la fonction de Green du système. L'équation (I-1) peut être résolue par itération, ce qui donne le développement de l'état perturbé en puissance de l'hamiltonien d'interaction.

$$(II.2) \qquad |\psi_+> = \{1 + G H_{int} + G H_{int} G H_{int} + \ldots\} |0> .$$

Soit $P = \sum_i e_i r_i$ le dipôle électrique de l'unité microscopique (l'indice i couvre les différentes charges constituant l'unité). La valeur moyenne du dipôle dans l'état perturbé est :

$$< \vec{P} > = < \psi_+ | \vec{P} | \psi_+ > .$$

On peut développer cette expression en puissance de perturbation, ce qui permet d'obtenir successivement :

(I-3) le dipôle permanent $\vec{P}_{(0)} = <0|\vec{P}|0>$,

le dipôle linéaire $\vec{P}_{(1)} =$
$$<0|H_{int} G^+ . \vec{P}|0> + 0|\vec{P} . G H_{int}|0> ,$$

le dipôle quadratique $\vec{P}_{(2)} =$
$$<0|H_{int} G^+ . H_{int} G^+ . \vec{P}|0> + <0|H_{int} G^+ . \vec{P} . G H_{int}|0> +$$
$$<0|\vec{P} . G H_{int} . G H_{int}|0> .$$

Lorsqu'on somme sur l'ensemble d'un volume unité, les contributions des différents doublets microscopiques, on obtient successivement la polarisation permanente du cristal, puis ses polarisations linéaire, quadratique, etc.

La théorie formelle esquissée ci-dessus aboutit à des formules inextricables interdisant tout calcul numérique et plusieurs approximations sont nécessaires pour leur donner une forme plus utilisable.

Une première simplification est obtenue en procédant au développement multipolaire de l'hamiltonien d'interaction [9, 10]. Ce développement est valable si les dimensions des unités microscopiques sont faibles devant la longueur d'onde du champ incident ; il est alors possible de repérer chacune des unités par la position de son centre géométrique repéré par le vecteur $\vec{R}$. Les propriétés d'interaction entre l'unité microscopique et le champ sont décrites par ses moments n-polaires.

(I-4) le dipôle électrique $\vec{P} = \sum_i e_i \vec{r}_i$,

le dipôle magnétique $\vec{M} = \sum_i \frac{\hbar e_i}{2 m_i c} (\vec{L}_i + 2\vec{S}_i)$,

le quadrupôle électrique $Q = \sum_i \frac{1}{2} e_i \vec{r}_i . \vec{r}_i$.

On peut montrer que l'hamiltonien d'interaction est une somme de termes d'amplitude rapidement décroissante [9, 10] :

(I-5) $H_{\text{int}} = -\vec{P}.\vec{E}(\vec{R},t) - \vec{M}.\vec{H}(\vec{R},t) - Q.\operatorname{div}\vec{E}(\vec{R},t) + \ldots$

Chacun des termes du développement en perturbation du dipôle microscopique peut être aussi développé en fonction des termes n-polaires de l'hamiltonien d'interaction. En général, le rapport de deux termes successifs est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-8}. Pour les effets linéaires, l'essentiel des propriétés de χ est dû à l'interaction dipolaire électrique, les termes dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique décrivant l'activité optique [11] et des corrections aux valeurs des indices de réfraction [12]. De même, le terme $\vec{P}.\vec{E}$ est prépondérant dans le calcul de la susceptibilité quadratique. Toutes les tentatives de calcul numérique ont été menées en se limitant au développement dipolaire.

Les termes linéaires et quadratiques du développement du dipôle s'expriment plus facilement si l'on introduit dans les relations (III-3) des ensembles complets d'états $|p>$ tels que $\sum_p |p><p| = 1$.

(II-6) $$\vec{P}_{(1)} = <0|H_{\text{int}}\, G^{+}|p><p|\vec{P}|0> + <0|\vec{P}|p><p|\, GH_{\text{int}}|0>,$$

(I-7) $$P_{(2)} = \sum_p \sum_q <0|H_{\text{int}} G^{+}|p><p|H_{\text{int}}\, G^{+}|q><q|\vec{P}|0> + <0|H_{\text{int}} G^{+}|p><p|\vec{P}|q><q|\, GH_{\text{int}}|0> + <0|\vec{P}|p><p|\, GH_{\text{int}}|q><q|\, GH_{\text{int}}|0>.$$

Si l'unité microscopique est soumise à deux champs de fréquences ω_1 et ω_2, les polarisabilités linéaires et quadratiques définies par les relations suivantes :

(I.8) $$P_i^{(1)}(\omega_1) = \alpha_{ij}(\omega_1)\, E_j(\omega_1),$$
$$P_i^{(2)}(\omega_1+\omega_2) = \beta_{ijk}(\omega_1,\omega_2)\, E_j(\omega_1)\, E_k(\omega_2)$$

s'expriment par :

(I-9) $$\alpha_{ij}(\omega_1) = \sum_p \frac{2\, W_p}{W_p^2 - (\hbar\omega_1)^2} <0|\vec{P}_i|p><p|\vec{P}_j|0>,$$

(I-10) $$\beta_{ijk}(\omega_1,\omega_2) = \sum_{p,q} \frac{W_p W_q + \hbar^2\omega_2(\omega_1+\omega_2)}{(W_p^2 - \hbar^2(\omega_1+\omega_2)^2)(W_q^2 - \hbar^2\omega_2^2)} \times <0|\vec{P}_i|p><p|\vec{P}_j|q><q|\vec{P}_k|0> + \frac{W_p W_q + \hbar^2\omega_1(\omega_1+\omega_2)}{(W_p^2 - \hbar^2\omega_1^2)(W_q^2 - \hbar^2(\omega_1+\omega_2)^2)} \times <0|\vec{P}_j|p><p|\vec{P}_k|q><q|\vec{P}_i|0> + \frac{W_p W_q - \hbar^2\omega_1\omega_2}{(W_p^2 - \hbar^2\omega_1^2)(W_q^2 - \hbar^2\omega_2^2)} \times <0|\vec{P}_k|p><p|\vec{P}_i|q><q|\vec{P}_j|0.>.$$

Pour calculer les polarisabilités par les deux relations (I-9) et (I-10), il faudrait connaître les fonctions d'onde de tous les états excités et les valeurs des éléments de matrice du dipôle entre deux quelconques de ces états. En fait, moyennant certaines approximations, on peut modifier la forme de ces expressions pour tenter un calcul numérique. Deux points sont à examiner un peu plus dans le détail : celui du champ local et celui du choix des unités microscopiques.

I.2. Le champ local.

Dans les calculs que nous venons de rappeler, nous avons naturellement fait apparaître le champ effectivement vu par les charges ; ce champ est différent du champ appliqué à l'ensemble du cristal ; c'est en fait la résultante du champ appliqué et du champ dû aux dipôles induits qui apparaissent dans le milieu. C'est une fonction rapidement variable des coordonnées et dont les rapports avec le champ réel sont difficiles à établir. Deux cas extrêmes peuvent être traités assez simplement. D'une part, le cas d'un gaz d'électrons complètement délocalisés comme le gaz d'électrons de valence des métaux pour lequel le champ moyen vu par les électrons est très peu différent du champ appliqué $\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E}$. D'autre part, le cas des cristaux complètement ioniques à réseau cubique, pour lesquels le calcul de Lorentz est applicable :

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}.$$

Dans le cas des semiconducteurs dont les liaisons ont un caractère partiellement ionique et partiellement covalent, il est vraisemblable que la correction sera intermédiaire entre celles qui apparaissent pour les deux exemples signalés ci-dessus. Pour tenir compte des corrections de champ local, on peut procéder de deux manières. Tout d'abord, on suppose que le champ local est constant sur l'extension d'une unité microscopique et que la relation liant le champ local au champ appliqué est du type de celle de Lorentz.

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E} + L\vec{P},$$

où L est un scalaire à définir, $\vec{P}$ est la polarisation du milieu qui se décompose en une partie linéaire et une partie non linéaire ; s'il y a N dipôles microscopiques par unités de volume, alors :

$$\vec{P} = \vec{P}_{\text{L}} + \vec{P}_{\text{NL}} = N\alpha\vec{E}_{\text{loc}} + N\beta\vec{E}_{\text{loc}}\vec{E}_{\text{loc}}.$$

où α et β décrivent les polarisabilités des unités microscopiques. Comme $\vec{P}_{\text{L}} \gg \vec{P}_{\text{NL}}$, on pose : $\vec{E}_{\text{loc}} = f\vec{E} = E|(1 - LN\alpha)$. L'induction électrique $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}_{\text{L}} + 4\pi\vec{P}_{\text{NL}}$ s'exprime par la relation :

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E} + 4\pi f^3 N\beta\vec{E}.\vec{E}.$$

Les susceptibilités macroscopiques χ et d sont donc égales à :

$$\chi = Nf\alpha\,, \quad d = Nf^3\beta\,.$$

Il est possible de calculer f en ajustant la valeur calculée de la susceptibilité linéaire à sa valeur expérimentale ; cette méthode a été introduite par Ducuing et Flytzanis [13].

Dans une autre approche, on peut essayer de définir les polarisabilités de manière macroscopique, de telle sorte que les effets de champs locaux soient

inclus dans les valeurs attribuées aux tenseurs α et β ; cette approche est celle de la théorie spectroscopique des diélectriques de Phillips [14, 15, 16] et naturellement aussi celle des modèles qui découlent de cette théorie. Elle a aussi été utilisée en optique non linéaire par Boyd et Jeggo [17].

I.3. Le choix des unités microscopiques.

Lorsque toutes les fréquences considérées sont situées entre les fréquences de vibration du réseau et celles des transitions électroniques, la contribution électronique aux susceptibilités est dominante. Parmi les électrons du cristal, les électrons de valence sont les moins rigidement liés aux noyaux ; ils forment les liaisons responsables de la cohésion du cristal. En ce qui concerne les propriétés linéaires, la prépondérance de la contribution des liaisons a été discutée par de très nombreux auteurs et leur individualité est bien établie.

Miller [18] a introduit le tenseur de deuxième ordre Δ défini par :

$$(\text{I-11}) \quad d_{ijk}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = \sum_{lmn} \chi_{il}(\omega_3)\, \chi_{jm}(\omega_1)\, \chi_{kn}(\omega_2)\, \Delta_{lmn}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) .$$

Nous reviendrons plus loin sur le sens physique de ce tenseur ; l'intérêt essentiel du Δ de Miller est le suivant : alors que cinq ordres de grandeur sont nécessaires à couvrir l'échelle de d des matériaux connus, les éléments non nuls de Δ sont compris entre 10^{-5} et 10^{-6} ues. La règle empirique de Miller Δ = constante permet de dire que très vraisemblablement, les processus qui sont responsables des valeurs des susceptibilités linéaires sont les mêmes que ceux qui déterminent les valeurs des susceptibilités quadratiques.

Par analogie avec le cas linéaire, la décomposition d'un cristal en liaisons bien individualisées doit être valable pour décrire les propriétés non linéaires. De plus, l'arrangement géométrique des liaisons traduit directement les symétries du cristal qui déterminent la forme du tenseur d. Nous considérerons donc que les unités microscopiques constituant le cristal sont les liaisons inter-atomiques.

THÉORIE DE LA DÉCOMPOSITION GÉOMÉTRIQUE D'UN CRISTAL EN LIAISONS

II.1. Composantes cartésiennes et sphériques des tenseurs de susceptibilité.

Si le cristal est décomposé en unités microscopiques dont les polarisabilités du premier et du deuxième ordre sont les tenseurs α et β, les tenseurs de susceptibilité du cristal χ et d s'expriment sous la forme de sommes :

$$(\text{II-1}) \qquad \chi = \sum_s \alpha^{(s)} , \quad d = \sum_s \beta^{(s)} .$$

l'indice s couvrant les unités microscopiques du cristal. Il est bien entendu toujours possible de calculer chacune des composantes cartésiennes de χ et de d en utilisant les propriétés de transformation des tenseurs lors du changement de base qui permet de passer des axes propres de l'unité microscopique $(xyz)_s$ aux axes cristallins (XYZ). Soit $\theta^{(s)}_{xX}$ l'angle de l'axe x_s avec l'axe X ; on peut écrire en fonction de ces angles :

$$(\text{II-2}) \quad \chi_{XY} = \sum_s \sum_{x,y} \cos\theta^{(s)}_{xX} \cos\theta^{(s)}_{yY}\, \alpha^{(s)}_{xy} ,$$
$$d_{XYZ} = \sum_s \sum_{x,y,z} \cos\theta^{(s)}_{xX} \cos\theta^{(s)}_{yY} \cos\theta^{(s)}_{zZ}\, \beta^{(s)}_{xyz} .$$

Mais dans un tel changement de base, il est très difficile de suivre la transformation des éléments de symétrie et donc de suivre l'influence sur les quantités macroscopiques des hypothèses faites au niveau microscopique. Pour cette raison, il est beaucoup plus commode de considérer les composantes irréductibles des tenseurs χ, d, α, β. En effet, ces quantités ont des significations physiques immédiates et elles obéissent à des lois de transformation particulièrement simples, puisqu'elles appartiennent par définition à des sous-espaces invariants par rapport au groupe de rotation de l'espace. L'utilisation en optique non linéaire des composantes irréductibles d'un tenseur cartésien est due à J. Jerphagnon [19] ; nous utiliserons dans ce chapitre les notations qu'il a introduites. La décomposition d'un tenseur cartésien de rang n en composantes irréductibles de poids j ($j = 0, 1, 2, \ldots n$) est classique [20, 21, 22, 23].

Un tenseur irréductible de rang n et de poids j sur un espace à trois dimensions possède, comme tous les tenseurs de rang n, 3^n composantes, mais les composantes d'un tenseur irréductible forment une base d'une représentation irréductible du groupe de rotation de l'espace, la dimension de la représentation étant j. Par suite, seules $2j + 1$ des 3^n composantes sont indépendantes. On peut choisir ces $2j + 1$ composantes de manière à ce qu'elles aient les mêmes propriétés de transformation que les harmoniques sphériques $Y^m_j(\theta, \Phi)$. Ces $2j + 1$ composantes sont appelées les composantes sphériques du tenseur. Les $Y^j_m(\theta, \Phi)$ sont les $(2j + 1)$ composantes sur la base standard $|j, m>$ d'un vecteur de sous-espace irréductible (j) que nous noterons : $Y_j(\theta, \Phi)$. De même, un tenseur irréductible de rang n et de poids j peut être considéré comme étant un vecteur de ce sous-espace.

De manière générale, un tenseur cartésien de rang n est réductible. On peut l'écrire sous forme d'une somme tensorielle $(+)$ de tenseurs irréductibles :

$$(\text{II-3}) \quad T = \sum_j T^{(j)}, \; T^{(j)} = T^{(j,1)} + T^{(j,2)} + T^{(j,3)} + \ldots + T^{(j,n_j)}$$

n_j est le nombre de tenseurs de poids j apparaissant dans la décomposition. Il est à noter que dans la réduction de T, un seul tenseur irréductible de poids n

peut apparaître ; s'il existe, ce tenseur est entièrement symétrique et sans trace, un tel tenseur (rang = poids) est dit être dans sa forme naturelle.

Conformément à la nomenclature de Schouten [20], nous appellerons les tenseurs irréductibles de rang 2 et de poids respectifs 0, 1 et 2 : scalaires, pseudo-vecteurs et déviateurs. Et nous appellerons pseudo-scalaires, vecteurs, pseudo-déviateurs et septeurs les tenseurs irréductibles de rang 3 et de poids 0, 1, 2 et 3.

Le passage des composantes cartésiennes d'un tenseur irréductible dans sa forme naturelle aux composantes sphériques a lieu suivant le processus schématisé dans le tableau II-I.

invariante dans tout changement de base. La partie déviatorielle décrit l'anisotropie optique du cristal, c'est-à-dire la déviation par rapport à un cristal isotrope ayant comme susceptibilité χ_0.

Le tenseur $d(\omega_1, \omega_2)$ ne présente pas de symétrie particulière dans le cas général ; il a donc 27 composantes. Dans sa réduction apparaissent un scalaire trois vecteurs, deux pseudo-déviateurs et un septeur dont les expressions sont les suivantes [19] :

(II-5)

$$A = (d_{123} + d_{231} + d_{312} - d_{132} - d_{213} - d_{321})/6 ,$$

$$V^1_j = \sum_j d_{ijj} , \quad V^2_j = \sum_k d_{kjk} , \quad V^3_k = \sum_i d_{iik} ,$$

Tableau II.1

Processus schématisé du passage des composantes cartésiennes aux composantes sphériques

Poids	Composantes cartésiennes	Composantes sphériques $t^{(j)}_{-m} = (-1)\ (t^{(j)}_m)^*$
0	t	$t^{(0)}_0 = t$
1	t_x t_y t_z	$t^{(1)}_1 = -(t_x + \mathrm{i}t_y)/\sqrt{2}$ $t^{(1)}_0 = t_z$
2	$t_{xx}\ t_{xy}\ t_{xz}$ $t_{yx}\ t_{yy}\ t_{yz}$ $t_{zx}\ t_{zy}\ t_{zz}$	$t^{(2)}_2 = (t_{xx} - t_{yy} + 2\mathrm{i}\,t_{xy})/6$ $t^{(2)}_1 = -(t_{zx} - \mathrm{i}t_{zy})/3$ $t^{(2)}_0 = (2\,t_{zz} - t_{xx} - t_{yy})/3\sqrt{6}$
3	$t_{xxx}\ t_{xyy}\ t_{xzz}\ t_{xyz}\ t_{xzy}\ t_{xzx}\ t_{xxz}\ t_{xxy}\ t_{xyx}$ $t_{yxx}\ t_{yyy}\ t_{yzz}\ t_{yyz}\ t_{yzy}\ t_{yzx}\ t_{yxz}\ t_{yxy}\ t_{yyx}$ $t_{zxx}\ t_{zyy}\ t_{zzz}\ t_{zyz}\ t_{yzy}\ t_{yzx}\ t_{yxz}\ t_{zxy}\ t_{zyx}$	$t^{(3)}_3 = -(t_{xxx} - t_{xyy} - 2t_{yyx} + \mathrm{i}(t_{yxx} + 2t_{xxy} - t_{yyy}))/2\sqrt{3}$ $t^{(3)}_2 = (t_{zxx} + 2t_{xxz} - t_{zyy} - 2t_{yyz} + 2\mathrm{i}(t_{xyz} + t_{yzx} + t_{zxy}))/3\sqrt{2}$ $t^{(3)}_1 = -(4t_{xzz} + 8t_{zzx} - 3t_{xxx} - t_{xyy} - 2t_{yyx} + \mathrm{i}(4t_{yyz} + 8t_{zzy} - 3t_{yyy} - t_{yxx} - 2t_{xxy}))/6\sqrt{5}$ $t^{(3)}_0 = (2t_{zzz} - t_{zxx} - 2t_{xxz} - t_{zyy} - 2t_{yyz})/\sqrt{15}$

II.2. Composantes irréductibles des tenseurs de susceptibilité d'un cristal.

Le processus de décomposition des tenseurs en composantes irréductibles peut être appliqué aux tenseurs de susceptibilité linéaire et quadratique χ et d des cristaux. Comme la symétrie cristalline impose à ces tenseurs de vérifier certaines relations, on pourra de manière simple suivre l'influence de la symétrie sur les valeurs des composantes irréductibles.

Par exemple, un tenseur de rang deux comme χ est décomposable en un scalaire χ_0, un pseudo-vecteur $\vec{\chi}_1$ et un déviateur χ_2. Pour un cristal non absorbant et ne présentant pas d'activité optique, le tenseur χ est symétrique et réel, sa partie pseudo-vectorielle est donc nulle $\vec{\chi}_1 = 0$. Les expressions des deux autres composantes non nulles sont :

(II-4)
$$\chi_0 = \frac{1}{3}\,\mathrm{Tr}(\chi) = (\chi_{ii} + \chi_{jj} + \chi_{kk})/3 ,$$

$$\chi^{(2)}_{ij} = \frac{1}{3}\,(2\chi_{ii} - \chi_{jj} - \chi_{kk})\,U_{ij} ,$$

où U_{ij} est le tenseur unité de rang 2. La partie scalaire décrit la susceptibilité moyenne du cristal ; elle est

$$D^1_{ij} = -\frac{1}{2}\,(e_{ilm}\,d_{mlj} + e_{jlm}\,d_{mli}) - \frac{1}{2}\,A\,U_{ij} ,$$

$$D^2_{ij} = -\frac{1}{2}\,(d_{ilm}\,e_{lmj} + d_{jlm}\,e_{mli}) - \frac{1}{3}\,A\,U_{ij} ,$$

$$S_{ijk} = \frac{1}{2}\,(d_{ijk} + d_{jki} + d_{kij} + d_{kji} + d_{jik} + d_{ikj}) - \frac{1}{15}\,(V^1_i + V^2_i + V^3_i)\,t_{jk} .$$

La convention de sommation sur les indices répétés est adoptée.

e_{ijk} est le tenseur complètement symétrique, ou tenseur de Lévi-Civita,

U_{ij} est le tenseur unité de rang 2,

t_{ijk} est un tenseur de rang 2, tel que $t_{ijk} = 3$ pour $i = j = k$, $t_{ijk} = 1$ pour $i = j$ ou k, $t_{ijk} = 0$ autrement.

Dans le cas de la génération de second harmonique $\omega_1 = \omega_2$ et le tenseur d est symétrique par rapport aux deux derniers indices $d_{ijk} = d_{ikj}$. Sur 27 composantes cartésiennes, seules 18 sont indépendantes. Pour les composantes irréductibles, cette

symétrie implique :

(II-6) $A = 0\,, \quad V^2 = V^3\,, \quad D^2 = 0\,.$

Kleinman [24], en analysant les mécanismes physiques responsables des non-linéarités dans les cristaux, a émis l'hypothèse que le tenseur d (ω, ω) était parfaitement symétrique par rapport à toute permutation des trois indices. Dans ces conditions, d n'a plus que 10 composantes cartésiennes indépendantes. Pour les composantes irréductibles, cette symétrie supplémentaire impose que :

(III-18) $A = 0\,, \quad V^1 = V^2 = V^3\,, \quad D^1 = D^2 = 0\,.$

II.3. Composantes irréductibles des tenseurs de polarisabilité d'une liaison.

Du point de vue géométrique, la liaison est de révolution autour de l'axe joignant le centre des deux noyaux. Si l'on examine la conséquence de cette symétrie géométrique sur les tenseurs α et β, on trouve que dans les axes propres de la liaison (Fig. 1) ils ont la forme suivante :

(II-7) $$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_\perp & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_\perp & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{//} \end{bmatrix},$$

(II-8) $$\beta = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & \beta_k & \beta_k & \beta_\perp & \beta_\perp & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_\perp & \beta_\perp & -\beta_k & -\beta_k & 0 & 0 \\ \beta'_\perp & \beta'_\perp & \beta_{//} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.$$

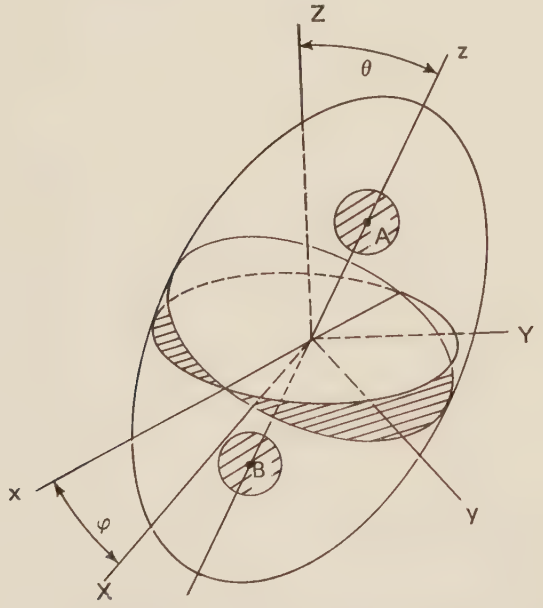


Fig. 1. — Orientation d'une liaison dans un cristal : axes de la liaison *xyz*, axes cristallins XYZ.

On a utilisé la notation contractée habituelle.

Les composantes irréductibles de α et β sont des fonctions simples d'un petit nombre de scalaires. Posons :

$$\alpha_0 = \frac{1}{3}(\alpha_{//} + 2\alpha_\perp)\,, \quad \alpha_2 = \frac{1}{3}(\alpha_{//} - \alpha_\perp)\,,$$

$$\beta_1 = \beta_{//} + 2\beta_\perp\,, \quad \beta' = \beta_{//} + 2\beta'_\perp\,, \quad \beta_2 = \beta_k\,, \quad \beta_3 = 2\beta_\perp + \beta'_\perp - \beta_{//}\,.$$

Soit d'autre part :

z le vecteur unitaire suivant l'axe de la liaison,

U le tenseur unité de rang 2,

D le déviateur tel que $D_{ij} = U_{ij}$, sauf $D_{33} = -2$,

S le septeur tel que $S_{31} = S_{32} = -1/5$, $S_{33} = 2/5$, $S_{ij} = 0$ dans les autres cas.

Les composantes irréductibles de α et β sont données dans le tableau II-II.

Tableau II.II

Composantes irréductibles de α et β

$\alpha^{(0)} = \alpha_0$	$\alpha^{(1)} \equiv 0$	$\alpha^{(2)} = \alpha_2 D$
$\beta^{(0)} = 0$	$\beta_1^{(1)} = \beta'_1 z$	$\beta_2^{(1)} = \beta_3^{(2)} = \beta_1 z$
$\beta^{(2)} = \beta_2 D$		$\beta^{(3)} = \beta_3 S$

II.4. Transformation des composantes irréductibles des tenseurs de polarisabilité dans un changement de base.

Les tenseurs de polarisabilité α et β s'expriment de manière simple dans les axes propres de la liaison, soit (xyz). Pour passer aux axes cristallins (XYZ), il faut étudier leurs propriétés de transformation. A cause de la symétrie axiale de la liaison, il est toujours possible de choisir l'axe x dans le plan XY, le changement de coordonnées est donc défini par le couple d'angles θ, Φ, qui donne l'orientation de la liaison dans les axes cristallins.

Il est commode d'introduire les vecteurs Y_j dont les $2j + 1$ composantes sont les harmoniques sphériques Y_j^m. Dans les axes propres de la liaison, il y a proportionnalité simple entre les composantes irréductibles de α et β et les vecteurs $Y_j(0, 0)$ de même poids.

$$\alpha^{(0)} = \sqrt{4\pi}\,\alpha_0\,Y_0(0,0)\,, \quad \alpha^{(1)} \equiv 0\,, \quad \alpha^{(2)} = \sqrt{\frac{8\pi}{15}}\,\alpha_2 Y_2(0,0)\,,$$

$$\beta^{(0)} \equiv 0\,, \quad \beta_1^{(1)} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\,\beta'_1\,Y_1(0,0)\,,$$

$$\beta_2^{(1)} = \beta_3^{(1)} = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}\,\beta_1\,Y_1(0,0)\,,$$

$$\beta^{(2)} = \sqrt{\frac{8\pi}{15}}\,\beta_2 Y_2(0,0)\,, \quad \beta^{(3)} = \sqrt{\frac{16\pi}{105}}\,\beta^3\,Y_3(0,0)\,.$$

Dans le passage des axes de liaison aux axes cristallins, les vecteurs Y_j se transforment très simplement suivant la loi $Y_j(0, 0) \rightarrow Y_j(,\theta\Phi)$. Les composantes irréductibles des polarisabilités qui sont proportionnelles à ces vecteurs suivent la même loi de transformation. Définissons les coefficients A_j et B_j par le tableau II-III.

TABLEAU II.III
Coefficients A_j et B_j

$A_0 = \sqrt{4\pi}$	$A_1 = 0$	$A_2 = \sqrt{\frac{8\pi}{15}}$		
B_0 0	$B_1 = \sqrt{\frac{4\pi}{3}}$	$B_2 = A_2$	$B_3 = \sqrt{\frac{16\pi}{105}}$	

La loi générale régissant la décomposition géométrique des tenseurs de susceptibilité d'un cristal en sommes de tenseurs de polarisabilité des liaisons s'écrit de manière très simple :

(II-9) • $$\chi = \sum_j \chi^{(j)}, \qquad d = \sum_j d^{(j)},$$
$$\chi^{(j)} = \sum_s A_j \alpha_j^{(s)} Y_j(\theta^{(s)}, \Phi^{(s)}),$$
$$d^{(j)} = \sum_s B_j \beta_j^{(s)} Y_j(\theta^{(s)}, \Phi^{(s)}).$$

Ces formules appellent des commentaires immédiats. Il y a deux conditions suffisantes à la nullité d'une composante irréductible d'un tenseur macroscopique :

1) toutes les composantes irréductibles de même rang des tenseurs microscopiques sont elles-mêmes nulles ;

2) les sommes des composantes irréductibles de même rang sont nulles par effet de compensation géométrique.

Exemple.

a) Un cristal est optiquement isotrope, soit que les liaisons qui le composent soient elles-mêmes isotropes $\alpha_2^{(s)} = 0$, soit qu'elles aient une orientation particulière comme dans la structure sphalérite, où $\cos\theta^{(s)} = \pm 1/\sqrt{3}$ et donc $Y_2^0(\theta^{(s)}, \Phi^{(s)}) \equiv 0$.

b) Un cristal ne présente pas d'effet non linéaire, soit que les liaisons sont centrosymétriques $\beta_j^{(s)} \equiv 0$, soit que chaque couple de liaisons de même nature aient des orientations symétriques :

$$Y_j(\theta^{(s)}, \Phi^{(s)}) = -\, Y_j(\theta^{(s')}, \Phi^{(s')}).$$

D'autre part, si une composante irréductible d'un tenseur macroscopique n'est pas nulle, alors les composantes irréductibles de même rang des tenseurs macroscopiques des liaisons constituantes ne sont pas nulles.

Ceci permet en particulier de chiffrer la précision des relations de Kleinman. En effet, si dans un cristal on peut observer une génération d'harmonique faisant intervenir le déviateur du tenseur d, il est alors sûr que $\beta_2^{(s)}$ est non nul et il est possible de le mesurer. Comme la plupart des calculs théoriques négligent la dispersion des susceptibilités non linéaires et donc supposent les relations de Kleinman vérifiées, il est intéressant de déterminer l'erreur entraînée par ces hypothèses.

Il existe deux groupes ponctuels pour lesquels les relations de Kleinman interdisent toute génération de second harmonique. Il s'agit des groupes ponctuels 422 et 622. Pour tous les autres groupes ponctuels, les relations de Kleinman imposent des relations d'égalité entre certaines composantes cartésiennes ou la nullité de certaines autres, mais la génération d'harmonique est toujours possible.

Miller a montré sur le quartz [25] et le phosphate d'aluminium [26] que la limite supérieure des rapports entre les composantes de d qui devraient être nulles et celles pour lesquelles les relations de Kleinman n'imposent aucune restriction, est à peine de quelques pour cent. Plus récemment, des mesures sur l'iodate de lithium [27] ont permis à Okada et Iéri d'évaluer le rapport $|d_{14}/d_{31}|$ qu'ils ont trouvé égal à 5 %, et non pas à zéro.

Nous avons étudié la génération de second harmonique dans la paratellurite TeO_2. Ce corps cristallise [28] dans le groupe ponctuel 422 ; c'est un cristal uniaxe positif [29] et piézoélectrique [30]. Son domaine de transparence s'étend de 0,35 μ à 6 μ. Pour un corps ayant cette symétrie, les composantes irréductibles du tenseur d sont telles que :

$$A = 0,\ V^1 = V^2 = V^3 = 0,\ D^2 = 0,\ S = 0,\ D^1 \neq 0.$$

Si l'on appelle D_1^m les composantes de D^1 sur la base standard de l'espace irréductible de rang 2, on a :

$$D_2^1 = D_{-2}^1 = D_1^1 = D_{-1}^1 = 0, \quad D_0^1 = \sum_{(s)} \frac{3\cos^2\theta^{(s)} - 1}{\sqrt{6}}\, \beta_2^{(s)},$$

mais comme :

$$D_0^1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(d_{123} - d_{231} + d_{132} - d_{213}) = \frac{1}{\sqrt{6}}(d_{14} - d_{25})$$

il vient :

(II-10) • $$d_{14} = -\, d_{25} = \sum_{(s)} \frac{3\cos^2\theta^{(s)} - 1}{2}\, \beta_2^{(s)}.$$

Pour déterminer le désaccord entre les mesures expérimentales et les valeurs déduites des relations de Kleinman, il est nécessaire que les fréquences du fondamental et de l'harmonique soient toutes deux dans un domaine de transparence du matériau, là où les effets de dispersion sont particulièrement faibles. Pour la génération d'harmonique 1,06 μ → 0,53 μ, le fondamental et l'harmonique sont bien éloignés des fréquences de transitions électroniques et des fréquences de vibration de réseau.

La biréfringence positive du cristal est suffisante pour permettre la réalisation de l'accord de phase. Nous avons comparé [31] le coefficient d_{14} de la paratellurite au coefficient d_{36} du KDP dans les conditions de l'accord de phase et au coefficient d_{11} du quartz par la méthode des franges de Maker. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont :

$$d_{14}(TeO_2) = (0{,}93 \pm 0{,}8)\, d_{36}\ (\text{KDP}),$$
$$d_{14}(TeO_2) = (1{,}27 \pm 0{,}10)\, d_{11}\ (\text{quartz}).$$

En utilisant la mesure la plus précise du rapport d_{36} (KDP)/d_{11} (quartz) = (1,30 ± 0,06) due à Jerphagnon et Kurtz [32], la première mesure donne :

$$d_{14}(TeO_2) = (1{,}21 \pm 0{,}12)\, d_{11}\ (\text{quartz}),$$

en accord remarquable avec la deuxième mesure. La valeur absolue du coefficient d_{14} de la paratellurite peut

être évaluée ; en prenant d_{36} (KDP) = 1,5.10^{-8} ues [33], on obtient :

$$d_{14}(TeO_2) = 1{,}4.10^{-9} \text{ ues.}$$

Le fait que la valeur du coefficient non linéaire de la paratellurite soit du même ordre de grandeur que les coefficients de cristaux comme le quartz ou le KDP pour lesquels aucune restriction due aux relations de Kleinman n'intervient semble enlever beaucoup de poids à leur validité. Cependant, en utilisant pour caractériser les propriétés non linéaires des cristaux les tenseurs de Miller, on a pour la paratellurite :

$$\Delta_{14}(TeO_2) = 3{,}18.10^{-8} \text{ ues ,}$$

ce qui représente à peine 2,5 % de la valeur moyenne sur l'ensemble des matériaux connus $\bar{\Delta} = 1{,}5.10^{-6}$ ues. Dans les mesures antérieures [25, 27], un coefficient d_{ij} interdit par la relation additionnelle de Kleinman a été comparé à un coefficient permis du même matériau d_{kl}. Dans ces conditions, on a toujours $d_{ij}/d_{kl} \approx \Delta_{ij}/\Delta_{kl}$ et les formulations utilisant les tenseurs d ou les tenseurs Δ étaient équivalentes. Notre mesure sur la paratellurite montre que les relations de Kleinman peuvent être satisfaites avec une précision de quelques pour cent sur l'ensemble de tous les cristaux, à condition de caractériser les effets du deuxième ordre par les tenseurs de Miller Δ.

On peut, au niveau microscopique, définir les analogues des deltas de Miller :

$$\delta_{ijk} = \frac{\beta_{ijk}}{\alpha_{ii}\,\alpha_{jj}\,\alpha_{kk}} .$$

En utilisant cette formulation, les relations de Kleinman sont vérifiées et :

$$\delta_{\perp} = \delta'_{\perp} \text{ , et } \delta_k/\delta_{//} \ll 1 \text{ , ainsi que } \delta_k/\delta_{\perp} \ll 1 ,$$

ce qui permet de caractériser les polarisabilités non linéaires des liaisons par deux paramètres indépendants : $\delta_{//}$ et $\delta_{\perp}$.

III. THÉORIE SPECTROSCOPIQUE DES CONSTANTES DIÉLECTRIQUES

Les calculs théoriques des susceptibilités macroscopiques des cristaux à partir des calculs quantiques des polarisabilités des liaisons ont connu des fortunes diverses, en particulier à cause de l'obstacle présenté par le problème du champ local. Très dernièrement, Phillips [14, 15, 16, 34, 35, 36, 37] et Van Vechten [38, 39] ont développé une théorie des propriétés diélectriques des composés élémentaires et binaires en utilisant une approche très nouvelle et originale. Comme l'indique Phillips lui-même, la théorie spectroscopique est une théorie *a posteriori*. Les cristaux les mieux étudiés et dont les propriétés sont les mieux connues appartiennent à la famille des composés élémentaires et binaires à coordination tétraédrique. Leur structure cristalline est celle du diamant, de la sphalérite ou de la wurtzite. Pour près de quarante d'entre eux, les indices de réfraction ont été mesurés avec précision dans les domaines de transparence. La démarche de Phillips et Van Vechten consiste, à partir de données expérimentales, à chercher à définir des quantités macroscopiques caractérisant un cristal qui permettent de décrire les constantes diélectriques de la famille des solides considérés.

III.1. Expression de la constante diélectrique d'un solide.

L'expression générale de la constante diélectrique d'un solide est [40] :

$$\text{(III-1)} \quad \varepsilon(q,\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\vec{k},\vec{G}} \frac{|<k|\, e^{i\vec{q}\vec{r}} |\vec{k}+\vec{q}+\vec{G}>|^2}{E(\vec{k}+\vec{q}+\vec{G}) - E(\vec{k}) - \hbar\omega} \times (N(\vec{k}) - N(\vec{k}+\vec{q}+\vec{G})) .$$

où $|\vec{k}>$, $E(\vec{k})$, $N(\vec{k})$ sont respectivement les fonctions de Bloch, l'énergie non perturbée et le nombre d'occupation de l'état $\vec{k}$. $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque, ω et $\vec{q}$ sont la pulsation et le vecteur d'onde du champ perturbateur.

L'évaluation de $\varepsilon(q, \omega)$ sous sa forme générale (III-1) est presque impossible. De nombreuses approximations sont nécessaires pour lui donner une forme plus simple. Le modèle développé par Penn [41] donne un traitement satisfaisant et conduit à des résultats en accord avec les mesures expérimentales, en particulier dans le cas du silicium.

Considérons un solide dont la structure de bande puisse être représentée par un schéma à deux bandes. Les expressions donnant l'énergie des bandes de valence, $E_-(k)$ et de conduction $E_+(k)$ sont au premier ordre en perturbation :

$$\text{(III-2)} \quad E_{\pm}(k) = \frac{1}{2} \left\{ E_0(\vec{k}) + E_0(\vec{k})' \pm ((E_0(\vec{k}) - E_0(\vec{k}'))^2 + 4\, V_G\, V_G^*)^{1/2} \right. ,$$

où $E_0(\vec{k}) = \hbar^2 k^2/2\,m$ est l'énergie de l'électron libre, V_g est la composante de Fourier du potentiel perturbateur : $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{G}$. Les fonctions d'onde correspondantes sont :

$$\Phi_{\pm}(\vec{k}) = (e^{i\vec{k}\vec{r}} + \alpha_{\pm}(k)\, e^{i\vec{k}'\vec{r}})/(1 + \alpha_{\pm}(k)^{1/2} .$$

Le paramètre $\alpha_{\pm}(k)$ est tel que :

$$\alpha_{\pm}(k) = |V_G|/(E_{\pm}(k) - E_0(k)) .$$

La bande interdite d'un tel cristal est une fonction simple de la composante de Fourier du potentiel atomique :

$$\text{(III-3)} \qquad E_g = 2(V_G\, V_G^*)^{1/2}.$$

Pour évaluer les sommes apparaissant dans l'expression de ε, Penn remplace les variations de $E(k)$ de l'expression (III-2) par les variations suivantes :

(III-4)
$$E_-(k) = \frac{\hbar^2}{2m}k^2, \qquad \frac{2k}{G} < 1 - \frac{E_g}{4E},$$
$$E_-(k) = \frac{\hbar^2}{4m}\left(1 - \frac{E_g}{4E}\right)G, \quad 1 - \frac{E_g}{4E} < \frac{2k}{G} < 1,$$
$$E_+(k) = \frac{\hbar^2}{4m}\left(1 + \frac{E_g}{4E}\right)G, \quad 1 < \frac{2k}{G} < 1 + \frac{E_g}{4E},$$
$$E_+(k) = \frac{\hbar^2}{2m}k^2, \qquad 1 + \frac{E_g}{4E} < \frac{2k}{G}.$$

Le sens de cette approximation et les notations utilisées sont explicités à la figure 2. A partir de ce tableau de variations, il est possible de calculer complètement les sommes apparaissant dans l'expression de ε pour des fréquences faibles devant les transitions bande à bande $\hbar\omega \ll E_g$.

(III-5)
$$\varepsilon(q) = 1 + \left(\frac{\hbar\Omega_p}{E_g}\right)^2\left(1 - \frac{E_g}{4E_F} + \frac{1}{3}\left(\frac{E_g}{4E_F}\right)^2 + \ldots\right),$$

Ω_p est la fréquence de plasma des électrons de valence.

III.2. Définition macroscopique des constantes diélectriques.

Dans leur théorie spectroscopique, Phillips et Van Vechten cherchent à définir de manière macroscopique le paramètre E_g, de manière à ce que la formule de Penn décrive la constante diélectrique expérimentale. Pour des composés tétraédriques élémentaires ou binaires de formule AA ou AB, le motif cristallin fait intervenir les deux atomes. L'analyse de Fourier du potentiel vu par les électrons fait donc intervenir une partie symétrique et une partie antisymétrique. En effet, si l'on choisit comme origine des coordonnées le milieu du segment AB, les atomes A et B ont leur centre situé en $\pm d$; les distances d'un point M du cristal aux deux atomes sont : $r_{AM} = r + d$ et $r_{BM} = r - d$, le potentiel :

$$V(r) = \sum_G V_G^A \exp(i\vec{G}\vec{r}_{AM}) + V_G^n \exp(i\vec{G}\vec{r}_{BM})$$

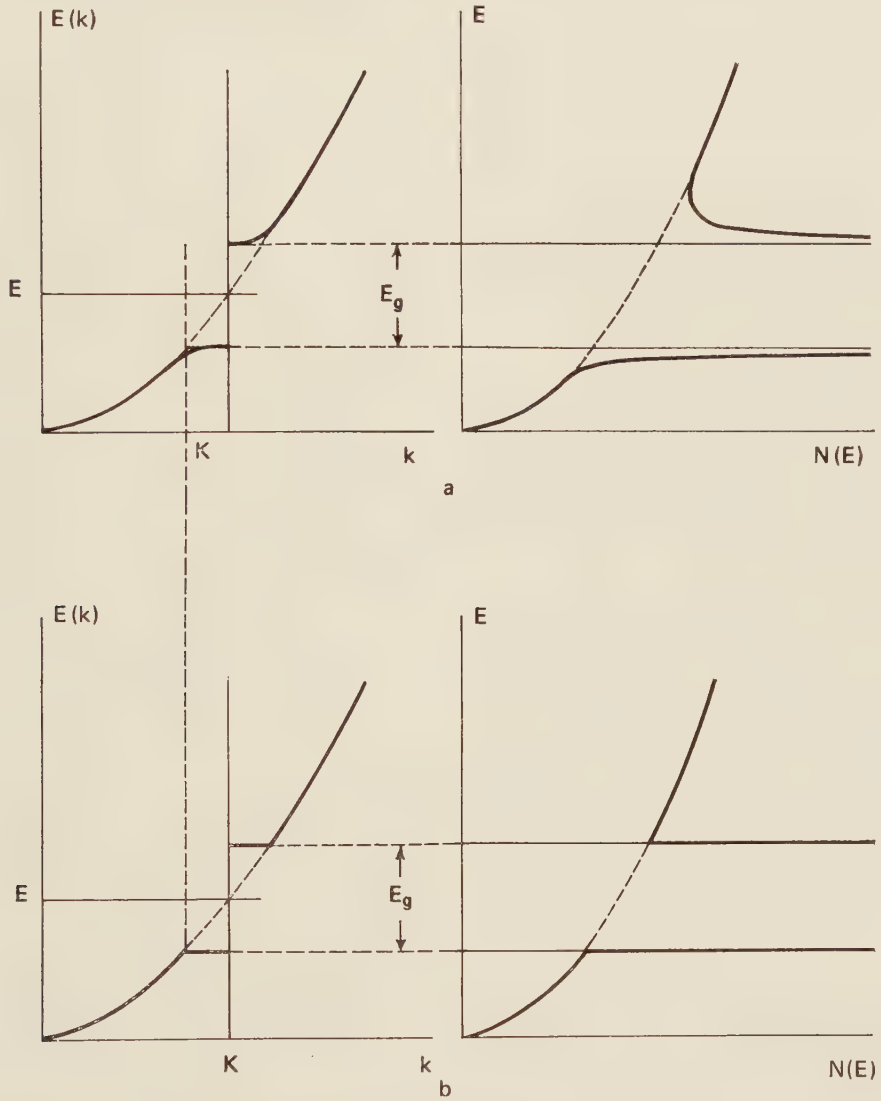


FIG. 2. — Courbe représentant l'énergie et la densité d'état : *a*) dans un modèle à deux bandes ; *b*) dans l'approximation de Penn.

a pour composante de Fourier :

$$(III\text{-}6)\quad V_G = V_G^S + V_G^{AS} = V_G^A + V_G^B)\cos\vec{Gd} + \mathbf{i}(V_G^A - V_G^B)\sin\vec{Gd}\ .$$

De sorte que, quelle que soit la manière dont on calculera $E_g = 2|V_g|$, cette énergie sera fonction du type $E_g^2 = H^2 + C^2$. Les parties homopolaire H et hétéropolaire C étant respectivement liées aux parties symétriques et antisymétriques de V_g.

Pour déterminer la partie homopolaire de E_g, on peut considérer les composés élémentaires (C, Si, Ge, Sn). Les deux atomes du motif sont identiques, donc $V_G^{AS} \equiv 0$ et $C = 0$, soit $E_g^2(A, A) = H_{AA}^2$. Afin d'isoler les contributions des couches profondes (d et f) de celles des électrons de valence (sp^3), on peut appliquer la formule de Penn au silicium et au diamant pour lesquels les couches d et f sont absentes. Les électrons de valence sont au nombre de quatre par atome, ce qui correspond à $H_C = 13{,}6$ eV, $H_{Si} = 4{,}8$ eV. Les calculs de Cohen et Bergstresser [42] sur la structure de bande des composés élémentaires et binaires montrent que la partie symétrique du pseudo-potentiel est constante pour tous les composés faisant intervenir les atomes d'une même ligne de la classification périodique. Comme pour ces mêmes composés, la distance interatomique est aussi presque constante. Il est naturel de chercher s'il n'existe pas une relation simple liant H et la distance interatomique. Il apparaît que $H_{AB}^2 \sim (r_A + r_B)^{-5}$ où r_A et r_B sont les rayons covalents des éléments A et B [43].

On peut conserver la même définition de H_{AB} pour les lignes 3 et 4 et tenir compte des contributions des couches profondes en calculant la fréquence plasma avec un nombre d'électrons N_{eff} supérieur à 4. Il suffit alors de conserver la formule de Penn et de multiplier le deuxième tenseur par un facteur correctif $D_{AB} = N_{eff}/4$. Nous écrirons donc désormais :

$$(III\text{-}7)\quad \begin{cases} \varepsilon_{AB} = 1 + D_{AB}\left(\dfrac{\hbar\Omega_p}{E_g(AB)}\right)^2, \\ E_g^2(AB) = H_{AB}^2 + C_{AB}^2, \\ H_{AB}^2 \sim (r_A + r_B)^{-5}. \end{cases}$$

Van Vechten [39] a déterminé la manière de calculer le facteur de correction D_{AB} à partir des valeurs des éléments Z_A et Z_B et des deux paramètres Δ et δ caractérisant les lignes des atomes dans la classification

$$D_{AB} = \Delta_A\Delta_B - (\delta_A\delta_B - 1)(Z_A - Z_B)^2.$$

Les valeurs de Δ et δ sont données dans le tableau III-1.

Tableau III.I
Valeurs de Δ et δ

Ligne	Δ	δ
I	1	1
II	1	1
III	1,12	1,0025
IV	1,21	1,0050

La connaissance de H_{AB} et de D_{AB}, ainsi que les valeurs expérimentales des constantes diélectriques de plusieurs dizaines de composés, permettent le calcul numérique de C_{AB} pour ces composés. Du point de vue formel, on peut prévoir que C_{AB}, qui est lié à la différence des potentiels atomiques, aura une dépendance de la forme

$$C_{AB} \sim \frac{Z_A e^2}{r_A} - \frac{Z_B e^2}{r_B}.$$

Phillips et Van Vechten ont montré qu'en multipliant cette quantité par la moyenne géométrique des facteurs d'écran correspondant aux rayons covalents des deux atomes, on obtient pour C_{AB} une forme analytique qui décrit de façon remarquable l'ensemble des composés binaires connus. La forme définitive de C_{AB} en fonction de la constante d'écran de Thomas-Fermi du gaz d'électrons de valence est finalement :

$$(III\text{-}8)\quad C_{AB} = b\,e^2\left(\frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B}\right)\mathbf{e}^{-k_s(r_A+r_B)/2},$$

b est un paramètre de valeur moyenne 1,5. L'écart maximal autour de cette valeur est de 7 %. L'ensemble des formules (III-7 et III-8) décrit les constantes diélectriques d'une cinquantaine de composés binaires et élémentaires à structure tétraédrique avec une précision de l'ordre de 5 %, tout en ne faisant intervenir que des paramètres simples caractérisant les éléments de la classification périodique.

IV. INTERPRÉTATION DE LA THÉORIE DE PHILLIPS ET EXTENSION A DES COMPOSÉS PLUS COMPLEXES

IV.1. Expression macroscopique des polarisabilités linéaires.

L'expression théorique générale de la polarisabilité linéaire d'un système a été donnée pour la première fois par Kramers et Heisenberg [44]. Si l'on considère que la liaison forme un système de deux électrons non corrélés, dont le dipôle est $e\vec{r}$, l'expression (I-9) donne :

$$(IV\text{-}1)\quad \alpha_{ij}(\omega) = 4e^2\sum_{p\neq 0}\frac{W_p}{W_p^2 - (\hbar\omega)^2}\langle 0|r_i|p\rangle\langle p|r_j|0\rangle.$$

Pour des fréquences très faibles devant les fréquences de transition électronique, on peut négliger $\hbar\omega$ devant W_p et écrire :

$$(IV\text{-}2)\quad \alpha_{ij}(\omega \approx 0) = 4e^2\sum_{p\neq 0}\frac{\langle 0|r_i|p\rangle\langle p|r_j|0\rangle}{W_p}.$$

Une approximation classique de l'expression (III-9) due à Vinti [45] peut être obtenue si l'on remarque que les variations des éléments de matrice, tels que $\langle 0|r_i|p\rangle$, sont beaucoup plus rapides que celles des

énergies W_p. Prenons l'exemple de l'atome d'hydrogène pour lequel toutes les énergies W_p et les fonctions $|p>$ sont connues. L'élément de matrice $<0|x|p>$ entre l'état fondamental $|0> \equiv 1S$ et les états excités obéit à des règles de sélection qui font que sa valeur est nulle, sauf si l'état final est un des états 2 P, 3 P, etc. Lorsque l'on passe de l'état 2 P à l'état 8 P, le carré $|<0|x|p>|^2$ diminue de près de trois ordres de grandeur, alors que les énergies $(W_{2P} - W_{1S})$ et $(W_{8P} - W_{1S})$ diffèrent de moins de 30 %. On peut donc, surtout loin des résonances, considérer que W_p est une constante. Les deux seuls éléments non nuls de α qui, dans les axes de la liaison, sont $\alpha_{//} = \alpha_{zz}$ et $\alpha_{\perp} = \alpha_{xx} = \alpha_{yy}$, s'écrivent :

$$\text{(IV-3)} \quad \alpha_{//} = \frac{4e^2}{W_{//}} \sum_{p \neq 0} |<0|z|p>|^2 ,$$

$$\alpha_{\perp} = \frac{4e^2}{W_{\perp}} \sum_{p \neq 0} |<0|z|p>|^2 .$$

Il est facile de modifier les sommes de (IV-3) de manière à ne faire intervenir que l'état fondamental.

$$\sum_{p \neq 0} |<0|z|p>|^2 = \{\sum_{p} |<0|z|p>|^2\} - <0|z|0>^2$$

$$= <0|z^2|0> - <0|z|0>^2 = <0|\tilde{z}^2|0> ,$$

où $\tilde{z}$ est l'opérateur $z - <0|z|0>$. Les polarisabilités linéaires peuvent s'écrire :

$$\text{(IV-4)} \quad \alpha_{//} = \frac{4e^2}{W_{//}} <0|\tilde{z}^2|0> , \quad \alpha_{\perp} = \frac{4e^2}{W_{\perp}} <0|\tilde{x}^2|0> .$$

Pour évaluer les énergies $W_{//}$ et $W_{\perp}$, on peut, dans la règle de somme de Thomas-Kuhn, procéder aux mêmes approximations que dans la formule de dispersion. La règle de somme s'écrit :

$$(2m/\hbar^2) \sum_{p \neq 0} W_p <0|r_i|p> <p|r_j|0> = \delta_{ij} .$$

On peut donc écrire :

$$\text{(IV-5)} \quad \frac{1}{W_{//}} = \frac{2m}{\hbar^2} <\tilde{z}^2> , \qquad \frac{1}{W_{\perp}} = \frac{2m}{\hbar^2} <\tilde{x}^2> .$$

Il est commode de faire apparaître les quantités : $a_0 = \hbar^2/me^2$ et $E_0 = me^4/2\hbar^2$ dans les expressions de W et de α.

$$\text{(IV-6)} \quad \frac{E_0}{W_{//}} = \frac{<\tilde{z}^2>}{a_0^2} , \qquad \frac{E_0}{W_{\perp}} = \frac{<\tilde{x}^2>}{a_0^2} ,$$

$$\alpha_{//} = (2a_0)^3 \frac{E_0^2}{W_{//}^2} , \qquad \alpha_{\perp} = (2a_0)^3 \frac{E_0^2}{W_{\perp}^2} .$$

Comme nous l'avons montré au début du chapitre, les quantités ayant les propriétés de transformation les plus simples sont les invariants $\alpha_0 = \frac{1}{3}(\alpha_{//} + 2\alpha_{\perp})$ et $\alpha_2 = \frac{1}{3}(\alpha_{//} - \alpha_{\perp})$. Elles font intervenir deux énergies W_0 et W_2 définies par :

$$\frac{3}{W_0^2} = \frac{1}{W_{//}^2} + \frac{2}{W_{\perp}^2} , \qquad \frac{3}{W_2^2} = \frac{1}{W_{//}^2} - \frac{1}{W_{\perp}^2} ,$$

$$\text{(IV-7)} \quad \alpha_0 = (2a_0)^3 \frac{E_0^2}{W_0^2} \qquad \alpha_2 = (2a_0)^3 \frac{E_0^2}{W_2^2} .$$

On peut utiliser en pratique ces formules de la façon suivante. La fonction d'onde dans l'état fondamental est déterminée par une méthode d'optimalisation du type utilisé pour définir les orbitales moléculaires. A partir de cette fonction, on peut calculer les énergies W_0 et W_2. Mais ce calcul effectué, il reste toujours, pour passer au niveau macroscopique, à résoudre le problème de la relation entre le champ local et le champ appliqué.

Nous allons adopter un point de vue totalement différent et ne pas utiliser les caractéristiques microscopiques du matériau pour justement tourner la difficulté du champ local.

Le formalisme de décomposition d'un cristal en liaisons permet de calculer les polarisations électriques apparaissant dans un cristal de structure : diamant, sphalérite ou wurtzite idéale. Soit E le champ appliqué et E_{loc} le champ vu par les liaisons.

La susceptibilité linéaire du cristal est décrite par deux invariants :

$$\text{(IV-8)} \quad \chi_0 = \frac{1}{3}(\chi_{//} + \chi_{\perp}) = \frac{1}{V} \sum_s \alpha_0^{(s)} ,$$

$$\chi_2 = \frac{1}{3} \sum_s \frac{3\cos^2\theta^{(s)} - 1}{2} \alpha_2^{(s)} .$$

Pour les structures considérées, les motifs élémentaires sont des tétraèdres réguliers et les orientations des liaisons sont telles que $\cos\theta^{(s)} = \pm 1/\sqrt{3}$, donc que $\chi_2 \equiv 0$ quelle que soit l'anisotropie des liaisons. La polarisation apparaissant dans le cristal est :

$$\text{(IV-9)} \quad \vec{P} = \frac{16}{V} \alpha_0 \vec{E}_{\text{loc}} = \frac{16}{V} (2a_0)^3 \frac{E_0^2}{W_0^2} \vec{E}_{\text{loc}} .$$

Si l'on utilise la théorie de Philips pour calculer la polarisation du milieu, il vient :

$$\text{(IV-10)} \quad \vec{P} = \frac{16}{V} (2a_0)^3 E_0^2 \frac{D_{AB}}{E_g^2(AB)} \vec{E} .$$

Dans cette formule, nous avons exprimé la fréquence de plasma des quatre électrons de valence en fonction de a_0 et E_0.

L'analogie entre les deux expressions est frappante ; elle amène une interprétation de la théorie de Phillips qui permet de l'étendre à des composés plus complexes. En effet, la comparaison des deux expressions de $\vec{P}$ montre que *la constante diélectrique d'un composé à coordination tétraédrique peut être calculée comme si chaque liaison ne voyait que le champ macroscopique appliqué au cristal et avait une polarisabilité moyenne définie macroscopiquement :*

$$\text{(IV-11)} \quad \alpha_0^*(AB) = D_{AB} (2a_0)^3 \frac{E_0^2}{E_g^2(AB)} .$$

On peut aussi dire que lorsque l'on donne à l'énergie W_0 *la valeur* E_g *définie dans la théorie de Phillips, tous les effets de champ local sont inclus dans la valeur de la polarisabilité moyenne.* Des paramètres comme les rayons covalents des éléments, liés directement aux paramètres cristallins mesurés, sont des paramètres macroscopiques qui rendent compte *a priori* des effets microscopiques que ceux-ci soient accessibles ou non.

De notre comparaison entre la théorie spectroscopique et la théorie microscopique des constantes diélectriques des composés tétraédraux, nous retiendrons l'interprétation suivante de la théorie de Phillips.

Il est possible de décrire les propriétés diélectriques d'un cristal à partir des liaisons qui le composent, à condition de caractériser celles-ci par des paramètres macroscopiques, analogues à certaines grandeurs microscopiques, mais déterminés de manière à inclure dans leur définition les effets de champs locaux.

IV.2. Propriétés diélectriques linéaires et polymorphisme des halogénures cuivreux.

Les métaux nobles comme le cuivre, l'argent et l'or ont toujours occupé une position particulière dans les théories spectroscopiques. En effet, les couches d de ces métaux sont très proches de leurs couches de valence. Si l'on considère les configurations des niveaux atomiques de ces métaux, il apparaît que le niveau excité le plus bas d^9s^2 est légèrement au-dessus des niveaux de valence $d^{10}s^1$, pour Cu et Au respectivement à 1,38 eV et 1,13 eV et $d^{10}p^1$ pour l'argent à 3,7 eV. Une configuration d^9s^2 correspondrait en fait à une valence efficace $Z = 2$.

Pour déterminer la valence effective de ces métaux dans les composés I-VII, considérons CuBr et AgI pour lesquels l'anion et le cation ont même rayon covalent. La quantité $(\varepsilon - 1)^{-1}$ est donc de la forme $(\varepsilon - 1)^{-1} = X + Y\,\Delta Z^2$; le calcul montre que les valeurs de ΔZ^2 à porter dans cette formule sont plus proches de 25 (26 pour CuBr et 29 pour AgI) que de 36 qui correspondrait à la valeur normale. Nous admettrons donc avec Van Vechten [38] que le métal noble a une valence efficace $Z = 2$ dans ces composés. Les paramètres décrivant les trois halogénures sont rassemblés dans le tableau IV.-I.

Tableau IV.I

Paramètres décrivant trois halogénures de cuivre

Composé	ε	b	H_{eV}	C_{eV}	E_{geV}	$N_{eff}/4$	$\alpha(\text{Å}^3)$
CuCl	3,6	1,50	4,8	8,3	9,6	1,05	2,5
CuBr	4	1,50	4,1	6,9	8	1,125	3,8
CuI	5,5	1,55	3,7	5,5	6,6	1,175	5,8

La théorie spectroscopique a permis à Phillips d'établir une nouvelle échelle d'ionicité et de classer les structures cristallines [16]. Il est possible, à partir de cette classification, de justifier pour les halogénures cuivreux l'existence à haute température d'une phase cristalline à structure wurtzite.

Dans l'échelle de Phillips, l'ionicité d'un cristal est définie par :

$$f_i = C^2/E_g^2 \,. \qquad \text{(IV-12)}$$

Ce paramètre représente directement l'augmentation relative de la bande interdite moyenne E_g due au fait que les deux constituants ne sont pas identiques.

Phillips et Van Vechten [16] ont remarqué de manière empirique que tous les cristaux pour lesquels f_i est inférieur à une certaine valeur $f_0 = 0{,}785$ ont une structure à coordination tétraédrique du type sphalérite, alors que les cristaux ayant une ionicité supérieure à f_0 ont une structure à coordination octaédrique du type chlorure de sodium. A la frontière entre les deux régions existe un domaine d'ionicité proche de f_0 pour lequel les cristaux ont une structure du type wurtzite, structure qui apparaît donc comme une transition entre celle des cristaux à covalence prépondérante et celle des cristaux à caractère principalement ionique.

Cette classification assez mystérieuse a été éclairée dernièrement par les travaux de J. P. Walter et M. L. Cohen [46]. La cohésion de la structure tétraédrique est due au recouvrement des orbitales moléculaires, qui amène une concentration de charge électrique le long de l'axe de la liaison. Le pseudo-potentiel des atomes dans le cristal est $V(q) = V_{\text{ionique}}/\varepsilon(q)$. Dans un métal, comme $\varepsilon(q) \to \infty$ lorsque $q \to 0$, les centres atomiques sont neutres, leur charge étant totalement écrantée ; dans un semiconducteur décrit par la formule de Penn, la constante diélectrique ne diverge pas. Chaque atome A porte une charge $Z_A e/\varepsilon(0)$. Pour un composé tétraédrique, chaque atome contribuant pour moitié à la liaison, celle-ci porte une charge $q_L = -2\,e/\varepsilon\,(0)$.

En fait, cet argument ne tient pas compte de l'ionicité de la liaison ; de manière plus générale, on doit prévoir que q_L comportera deux contributions, l'une liée aux effets d'écran et donc à $\varepsilon(0)$, et l'autre liée à l'ionicité f_i. Walter et Cohen ont tracé les cartes d'équidensité électronique dans des séries de cristaux comme Ge, GaAs, ZnSe, et démontré sans équivoque la concentration des charges électriques le long de la liaison. Ils ont ensuite calculé cette charge pour plusieurs séries de semiconducteurs ; leurs résultats montrent que la charge de la liaison tend vers zéro lorsque $f_i \to f_0$, ce qui explique la classification des structures cristallines en fonction de l'ionicité. En effet, lorsque le recouvrement des orbitales ne permet plus d'assurer la cohésion des structures tétraédriques, les composés prennent des structures plus stables à coordination octaédrique.

L'ionicité des halogénures de cuivre : $f_i\,(\text{CuCl}) = 0{,}75$ $f_i(\text{CuBr}) = 0{,}74$, $f_i(\text{CuI}) = 0{,}7$, les place à la limite des composés à coordination tétraédrique ayant la structure de la sphalérite. Une élévation de température correspond à une variation du paramètre de maille $\Delta a/a = K\,\Delta T$, où K est le coefficient linéaire de dilatation. On peut calculer à partir de la formule (IV-12) la variation de l'ionicité due à une dilatation du cristal :

$$\Delta f_i = 2\,f_i(1 - f_i)\left(\frac{\Delta C}{C} - \frac{\Delta H}{H}\right). \qquad \text{(IV-13)}$$

Pour évaluer la variation de C, faisons l'approxi-

mation $r_A \approx r_B \approx \frac{\sqrt{3}}{8} a$; il est alors aisé de montrer que $\Delta C/C = -(1 + (\sqrt{3}/16)\, k_s a)\, (\Delta a/C)$. Or $\Delta H/H = -2{,}5\ (\Delta a/C)$, donc :

$$\text{(IV-14)} \quad \Delta f_1 = 2 f_i (1 - f_i) \left(1{,}5 - \frac{\sqrt{3}}{16} k_s a\right) K \Delta T .$$

Le calcul des valeurs numériques du terme $A = 1{,}5 - \frac{\sqrt{3}}{16} k_s a$ pour les trois halogénures de cuivre montre que A est toujours positif (A varie de 0,21 pour CuCl à 0,27 pour CuI). L'ionicité est donc une fonction croissante de la température pour les halogénures de cuivre, ce qui explique la transition de phase à haute température, vers une structure correspondant à une ionicité plus élevée.

IV.3. Extension de la théorie spectroscopique aux composés plus complexes.

L'interprétation de la théorie de Phillips développée au paragraphe IV nous permet d'en étendre les résultats à tous les composés ayant une structure tétraédrique non lacunaire, comme la chalcopyrite, la famatinite, l'énargite et la stannite. Il est aisé de calculer la susceptibilité linéaire des composés ayant cette structure à l'aide des résultats du paragraphe précédent. Le tableau IV-II résume ces calculs.

Afin de vérifier la validité de cette théorie, nous avons calculé les indices moyens de réfraction de certains composés en utilisant pour valeur du paramètre b la valeur moyenne de 1,5. Les indices de réfraction de 11 composés de structure chalcopyrite et d'un composé de structure énargite sont connus ; dans le tableau IV-III, les valeurs théoriques sont comparées aux valeurs expérimentales.

Pour une théorie utilisant comme uniques données les rayons covalents des éléments, les paramètres cristallins et les formules chimiques des composés, l'accord avec l'expérience est remarquable. Il est possible de le parfaire en considérant, comme dans les calculs sur les composés binaires, le paramètre b comme étant ajustable et fonction de l'ionicité. Signalons que pour plusieurs composés, les résultats expérimentaux [47 à 51] ont été connus plusieurs mois après les calculs théoriques [52] ; de plus, pour certains composés ($ZnSiAs_2$, $CdGeP_2$), les résultats expérimentaux les plus récents sont venus contredire les mesures antérieures et confirmer notre théorie.

Nous rassemblerons en fin de ce chapitre l'ensemble des prédictions théoriques concernant les propriétés diélectriques des composés à structure chalcopyrite.

Tableau IV.II

Susceptibilité linéaire de composés à structure tétraédrique non lacunaire

Structure	Chalcopyrite	Famatinite-Enargite	Stannite
Formule	ABC_2	A_3BC_4	A_2BCD_4
Nombre et nature des liaisons d'une maille	16 AC 16 BC	24 AC 8 BC	16 AD 8 BD 8 CD
Susceptibilité moyenne du cristal	$\frac{1}{V}(16\,\alpha^*_{AC} + 16\,\alpha^*_{BC}) =$ $\frac{16}{V}(2a_0)^3 E_0^2 \left(\frac{D_{AC}}{E_g^2(AC)} + \frac{D_{BC}}{E_g^2(BC)}\right)$	$\frac{1}{V}(24\,\alpha^*_{AC} + 8\,\alpha^*_{BC}) =$ $\frac{8}{V}(2a_0)^3 E_0^2 \left(3\frac{D_{AC}}{E_g^2(AC)} + \frac{D_{BC}}{E_g^2(BC)}\right)$	$\frac{1}{V}(16\,\alpha^*_{AD} + 8\,\alpha^*_{BD} + 8\,\alpha^*_{CD})$ $= \frac{8}{V}(2a_0)^3 E_0^2 \left(2\frac{D_{AD}}{E_g^2(AD)} + \frac{D_{BD}}{E_g^2(BD)} + \frac{D_{CD}}{E_g^2(CD)}\right)$

Tableau IV.III

Indices de réfraction de composés à structure chalcopyrite

Composé	n_{exp}	n_{cal}	Composé	n_{exp}	n_{cal}
$ZnSiP_2$	3,1	3	$CdSnAs_2$	3,7	3,6
$ZnSiAs_2$	3,3	3,4	$AgGaS_2$	2,4	2,5
$ZnSnP_2$	2,9	3,2	$CuAlS_2$	2,4	2,5
$ZnGeP_2$	3,1	3,1	$CuAlSe_2$	2,6	2,8
$CdGeP_2$	3,2	3,2	$CuGaS_2$	2,5	2,5
$CdGeAs_2$	3,5	3,5	$CuInS_2$	2,6	2,6
$CdSnP_2$	3,1	3,1	Cu_3AsS_4	3,1	3,1

V. BIRÉFRINGENCE DES COMPOSÉS A STRUCTURE CHALCOPYRITE

V.1. Expression de la biréfringence.

Comme pour la polarisabilité moyenne d'une liaison α^* (AB), on peut définir de manière macroscopique une anisotropie des polarisabilités α_2^* (AB) qui définit la biréfringence des cristaux. Pour un cristal uniaxe, les résultats du paragraphe II montrent que :

$$\text{(V-1)} \quad \chi_{//} - \chi_{\perp} = \frac{1}{V} \sum_s \frac{3\cos^2\theta^{(s)} - 1}{2}\, \alpha_2^*(s) .$$

L'indice s couvre toutes les liaisons de la maille ;

dans le cas de la chalcopyrite, il y a deux types de liaisons et 16 liaisons de chaque type par maille.

$$(V\text{-}2)\quad \chi_{//}-\chi_{\perp}=\frac{16}{V}\left(\frac{3\cos^2\theta_{AC}-1}{2}\alpha_2^*(AC)+\frac{3\cos^2\theta_{BC}-1}{2}\alpha_2^*(BC)\right).$$

Lorsque l'on développe au premier ordre en τ et σ les cosinus directeurs des liaisons, il vient :

$$(V\text{-}3)\quad \chi_{//}-\chi_{\perp}=-\frac{16}{V}\left((\tau+\sigma)\alpha_2^*(AC)-(\tau-\sigma)\alpha_2^*(BC)\right).$$

La théorie spectroscopique décrivant la constante diélectrique moyenne ne permet pas de définir les quantités α_2^*. Il est cependant possible de déduire des quelques mesures de biréfringence rapportées dernièrement des renseignements sur les biréfringences des composés qui n'ont pas encore été étudiés.

V.2. Biréfringence des composés II-IV-V_2.

Abrahams et Bernstein [53, 54] ont procédé à des déterminations très précises des structures de deux composés $ZnSiP_2$ et $CdSiP_2$. Leurs résultats indiquent que les tétraèdres entourant l'atome de la colonne IV sont réguliers. Ces auteurs ont émis l'hypothèse que cette régularité doit se retrouver dans tous les composés à structure chalcopyrite faisant intervenir un atome de la quatrième colonne.

La condition supplémentaire relative à l'orientation des liaisons IV-V impose une relation entre le rapport des paramètres de maille et la position de l'anion. La condition $\cos^2\theta_{IV\text{-}V}=1/3$ s'écrit :

$$x=\frac{1}{2}-\frac{1}{4}\left(\frac{c^2}{2a^2}-1\right)^{1/2}\quad\text{ou}\quad 2(\sigma-1)^2=(2-\tau)^2-2\,.$$

Au premier ordre en τ et σ, cette relation s'écrit $\tau=\sigma$, la biréfringence des composés II-IV-V_2 ne dépend que de l'anisotropie des liaisons II-V.

$$(V\text{-}4)\qquad \chi_{//}-\chi_{\perp}=-\frac{32}{V}\tau\,\alpha_2^*(AC)\,.$$

Les paramètres définissant une liaison tels que l'ionicité ou la polarisabilité moyenne dépendent peu du composé dans lequel apparaît la liaison. Le tableau V-I donne en exemple les paramètres des liaisons ZnP, CdP, SiP et GeP dans les quatre composés $ZnSiP_2$, $ZnGeP_2$, $CdSiP_2$, $CdGeP_2$. Il est légitime de penser que, de même, α_2^* varie peu lorsque l'on passe d'un composé à un autre. En admettant qu'il en est bien ainsi, on peut, à partir de la biréfringence mesurée sur un composé, prévoir celle des autres composés faisant intervenir la même liaison II-V. Soit n l'indice moyen d'un cristal et $\Delta n=n_{//}-n_{\perp}$ sa biréfringence. On peut donc écrire :

$$(V\text{-}5)\qquad \left\{\frac{nV}{\tau}\Delta n\right\}_{ABC_2}=\left\{\frac{nV}{\tau}\Delta n\right\}_{AB'C_2}.$$

Tableau V.I

Paramètres définissant les liaisons dans les composés ternaires

Liaison	Composé	E_g(eV)	Ionicité	Polarisabilité moyenne (Å^3)
ZnP	$ZnSiP_2$	6,9	0,53	4,9
	$ZnGeP_2$	7,0	0,54	4,8
CdP	$CdSiP_2$	6,1	0,58	6,7
	$CdGeP_2$	6,2	0,59	6,5
SiP	$ZnSiP_2$	5,4	0,13	7,4
	$CdSiP_2$	5,4	0,14	7,3
GeP	$ZnGeP_2$	5,2	0,17	8,8
	$CdGeP_2$	5,3	0,18	8,7

Les biréfringences déduites de ces formules sont rassemblées dans le tableau V-II.

Tableau V.II

Biréfringence des composés II-IV-V_2

Composé	a	c	Δn_{cal}	Δn_{exp}
$ZnSiP_2$	5,399	10,435	0,09	0,07
$ZnGeP_2$ [46]	5,465	10,771	0,038	0,038
$ZnSnP_2$	5,65	11,30	0	
$CdSiP_2$	5,60	10,431	0,014	
$CdGeP_2$ [49]	5,741	10,774	0,01	0,01
$CdSnP_2$	5,9	11,518	0,01	0,03
$ZnSiAs_2$ [49]	5,606	10,89	0,026	0,026
ZnGeAs	5,672	11,2172	0,009	
$ZnSnAs_2$	5,85	11,70	0	
$CdSiAs_2$	5,884	10,882	0,1	
$CdGeAs_2$ [49]	5,9427	11,2172	0,087	0,087
$CdSnAs_2$	6,0937	11,9184	0,04	0,16

Dans chaque série, nous avons écrit en italique le cristal choisi comme référence. L'accord entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales est assez bon, sauf dans le cas des sels d'étain. Mais pour les composés faisant intervenir cet élément, l'hypothèse d'Abrahams et Bernstein est peut-être moins sûre ; en effet, des études cristallographiques antérieures indiquent des positions de l'anion excentrées ($\sigma\neq 0$), alors que le taux de compression est nul ($\tau=0$). Il semble donc que des déterminations plus précises des paramètres cristallins soient nécessaires, afin de pouvoir vérifier l'hypothèse de Abrahams et Bernstein.

V.3. Biréfringence des composés I-III-VI_2.

Pour cette famille, il n'apparaît *a priori* aucune relation liant les paramètres cristallins et la position de l'anion. Mais l'examen des tables des données cristallographiques montre que pour tous les composés autres que les sels mixtes de cuivre et d'indium, $\tau\gg\sigma$. On peut donc écrire pour ces matériaux :

$$(V\text{-}5)\qquad \frac{\chi_{//}-\chi_{\perp}}{\chi}=-\tau\frac{\alpha_2^*(AC)+\alpha_2^*(BC)}{\alpha^*(AC)+\alpha^*(BC)}\,.$$

Dans ce cas aussi, l'anisotropie relative de la susceptibilité linéaire est proportionnelle au taux de compression τ.

Les données expérimentales concernant cette famille sont rassemblées dans le tableau V-III ; elles indiquent une anisotropie des polarisations linéaires faibles.

TABLEAU V.III

Biréfringence des composés I-III-VI$_2$

Composé	τ	σ	Δn_{exp}
$AgGaS_2$	0,214	0,012	— 0,053
$AgGaSe_2$	0,177	0,008	— 0,034
$CuCaS_2$	0,042	0	— 0,007
$CuInS_2$	— 0,005	— 0,020	— 0,01

VI. PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES NON LINÉAIRES DES COMPOSÉS A STRUCTURE TÉTRAÉDRIQUE

Le calcul des polarisabilités quadratiques des liaisons nécessite une connaissance précise de la répartition de la densité électronique. Les méthodes de calcul à partir des orbitales moléculaires sont les plus proches de la réalité physique. Elles ont été introduites par Flytzanis et Ducuing [13], ainsi que par Jha et Bloembergen [55]. Malheureusement, ce genre de traitement demande des calculs numériques assez lourds et nécessite l'emploi d'un ordinateur. Levine [56, 57] a développé un modèle très simple déduit de la théorie de Philips qui tient compte *a priori* des effets de champs locaux et donne des résultats en excellent accord avec les mesures dans le cas des composés binaires III-V et II-VI. L'idée de Levine est de relier les propriétés non linéaires aux variations des paramètres linéaires dues à la présence de champs électriques dans le cristal. Le succès de ce modèle en ce qui concerne les composés binaires et les résultats encourageants que donne la généralisation de la théorie de Phillips pour décrire les propriétés linéaires des composés à structure tétraédrique non lacunaire, nous ont incité à chercher une généralisation du modèle de Levine et aussi à en définir le domaine de validité. Nous présentons une dérivation du modèle de déplacement de la charge de liaison en utilisant le formalisme de la décomposition du cristal en liaisons, approche différente de celle de Levine, qui a l'avantage d'avoir une interprétation physique très simple et d'être immédiatement généralisable aux structures complexes.

VI.1. Polarisabilité quadratique et dérivées des polarisabilités linéaires.

Soit α^ω la polarisabilité linéaire d'une liaison ; le dipôle $\vec{p}$ induit par le champ $\vec{E}^\omega$ est tel que :

$$p_i = \alpha_{ik}^\omega E_k^\omega .$$

Si les caractéristiques de la liaison dépendent des champs présents dans le cristal, par exemple $\vec{E}^{\omega'}$, le dipôle induit a des composantes oscillant aux fréquences ω, $\omega + \omega'$, etc.

$$\text{(VI-1)} \quad p_i = p_i^\omega + p_i^{\omega'+\omega} + \dots ,$$

$$= \left(\alpha_{ik}^\omega \Big|_{\vec{E}^{\omega'}=0} + \frac{\mathrm{d}\alpha_{ik}^\omega}{\mathrm{d}E_j^{\omega'}} \Big|_{\vec{E}^{\omega'}=0} E_j^{\omega'} + \dots \right) E_k^\omega ,$$

$$p_i^\omega = \alpha_{ik}^\omega \Big|_{\vec{E}^{\omega'}=0} E_k^\omega , \quad p_i^{\omega'+\omega} = \frac{\mathrm{d}\alpha_{ik}^\omega}{\mathrm{d}E_j^{\omega'}} \Big|_{\vec{E}^{\omega'}=0} E_j^{\omega'} E_k^\omega .$$

Les composantes du tenseur de polarisabilité du deuxième ordre sont donc liées aux dérivées des composantes du tenseur de polarisabilité du premier ordre par rapport aux champs.

$$\text{(VI-2)} \qquad \beta_{ijk}^{\omega'+\omega} = \frac{\mathrm{d}\alpha_{ik}^\omega}{\mathrm{d}E_j^{\omega'}} \Big|_{\vec{E}^{\omega'}=0} .$$

Nous considérons dans ce qui suit la génération d'harmonique : $\omega' = \omega$. Comme nous l'avons montré, les relations de Kleinman sont vérifiées avec une très bonne approximation au niveau de la liaison. Le tenseur $\beta^{\omega'+\omega}$ a deux éléments non nuls indépendant : $\beta_{//} = \beta_{zzz}$ et $\beta_\perp = \beta_{xzx} = \beta_{yzy} = \beta_{xxz} = \dots$ Ces éléments peuvent être calculés en fonction des dérivées des éléments $\alpha_{//}$ et $\alpha_\perp$ du tenseur α, par rapport à la composante du champ le long de l'axe de la liaison $E_z^\omega = E_{//}^\omega$.

$$\text{(VI-3)} \qquad \beta_{//}^{2\omega} = \frac{\mathrm{d}\alpha_{//}^\omega}{\mathrm{d}E_{//}^\omega} , \qquad \beta_\perp^{2\omega} = \frac{\mathrm{d}\alpha_\perp^\omega}{\mathrm{d}E_{//}^\omega} .$$

VI.2. Calcul de la polarisabilité quadratique dans le modèle de Lévine.

Afin de déterminer les variations des paramètres de la liaison dues à l'application du champ $\vec{E}_{//}$ sur le cristal, Levine évalue le dipôle induit sur la liaison à partir du déplacement de la charge de liaison.

$$p_{//} = q_L \, \delta r = \alpha_{//}^* E_{//} .$$

La position du centre de la charge de liaison est défini par l'intersection des couches de valence des atomes A et B. Son déplacement de $\delta r = \alpha_{//}^* E_{//}/q_L$ correspond donc à une variation des rayons covalents des éléments A et B $r_A \to r_A + \delta r$, $r_B \to r_B - \delta r$.

Pour pouvoir présenter des effets non linéaires, la liaison ne doit pas avoir de centre de symétrie. L'écart par rapport à la configuration centrée peut être caractérisé par les deux paramètres suivants :

a) $\rho = (r_A - r_B)/(r_A + r_B)$ qui mesure la position du centre de la charge de liaison par rapport au centre géométrique de la liaison ;

b) $c = be^2((Z_A/r_A) - (Z_B/r_B))\ e^{-k_s(r_A+r_B)/2}$ qui mesure la différence des pseudo-potentiels des deux éléments A et B.

Afin de faire intervenir le paramètre ρ, Levine [57] propose de modifier légèrement la définition de la partie homopolaire de la bande interdite moyenne de Phillips (formule III-7) et pose :

$$\text{(VI-4)} \qquad \frac{1}{H_{AB}^2} \sim (r_A - r_A^c)^5 + (r_B - r_B^c)^5 .$$

Dans cette expression, r^c est le rayon des couches profondes dont la valeur moyenne est $r_A^c \approx 0{,}3\ r_A$. Cette modification de la définition de H_{AB} n'apporte pas de changement notable dans le calcul des propriétés linéaires.

Pour calculer la susceptibilité non linéaire des cristaux dans la composition desquels entre la liaison AB, il faudrait connaître la partie septorielle de β, soit $\beta_3 = 3\,\beta_\perp - \beta_{//}$. Les calculs *ab initio* de Flytzanis et Ducuing [13] ont montré que pour les liaisons tétraédriques apparaissant dans les composés III-V, $\beta_{//} \gg \beta_\perp$. On peut admettre qu'il s'agit là d'une propriété générale des liaisons tétraédriques et négliger $\beta_\perp$ devant $\beta_{//}$. D'autre part, en l'absence de toute définition de $\alpha_{//}^*$, on peut faire l'approximation de remplacer $\alpha_{//}^*$ par la partie scalaire $\alpha^* = \frac{1}{3}(\alpha_{//} + 2\alpha_\perp)$ dans le calcul de $\beta_{//}^*$ et de poser :

$$\text{(VI-5)} \qquad \beta_{//}^* \approx \frac{d\alpha^*}{dE_{//}} .$$

Or :

$$d\alpha^* = -2\alpha^* \frac{C\,dC + H\,dH}{E_g^2} ,$$

$$= \left(\frac{\alpha^*}{E_g}\right)^2 \left(12\,(Z_A + Z_B) \frac{e^2\ e^{-k_s(r_A+r_B)/2}}{q_L\,(r_A + r_B)^2}\, C + 80\,\frac{H^2}{q_L\,(r_A + r_B)}\,\rho \right) E_{//} .$$

Afin de simplifier les notations, introduisons deux grandeurs C^* et ρ^* qui sont des mesures des paramètres C et ρ décrivant la non centrosymétrie de la liaison.

$$\text{(VI-6)} \quad C^* = 12(Z_A + Z_B)\,\frac{e^2\ e^{-k_s(r_A+r_B)/2}}{q_L(r_A + r_B)^2}\, C ,$$

$$\rho^* = \rho\,\frac{80H^2}{q_L\,(r_A + r_B)} .$$

La polarisabilité quadratique de la liaison est donc :

$$\beta_{//}^* \approx \left(\frac{\alpha^*}{E_g}\right)^2 (C^* + \rho^*) .$$

Par analogie avec le delta de Miller, définissons un paramètre microscopique qui mesurera l'écart entre la liaison considérée et une liaison centrosymétrique.

$$\text{(VI-7)} \qquad \delta^* = \frac{\beta_{//}^*}{(\alpha^*)^3} - \frac{C^* + \rho^*}{(2\,a_0)^3\,E_0^2} .$$

Remarquons que, du fait que les grandeurs initiales sont définies de manière macroscopique, il en est de même des paramètres $\beta_{//}^*$ et δ^*. Les effets de champs locaux sont inclus dans leur définition.

Les éléments du tenseur de susceptibilité du deuxième ordre d'un cristal à coordination tétraédrique s'expriment donc par :

$$\text{(VI-8)} \qquad d_{XYZ} = \frac{1}{V} \sum_s \beta_{//}^{*(s)} \cos\theta_X^{(s)} \cos\theta_Y^{(s)} \cos\theta_Z^{(s)} .$$

La somme sur l'indice s couvre toutes les liaisons de la maille, les quantités $\cos\theta_X^{(s)}$ sont les cosinus directeurs par rapport aux axes cristallins de la liaison d'indice (s). Domme nous nous intéressons essentiellement à des composés de symétrie 43m et 42m dont la biréfringence est nulle ou très petite, et comme, de plus, nous supposons les relations de Kleinman satisfaites, les propriétés non linéaires de ces matériaux peuvent être caractérisées par un seul paramètre, le delta de Miller $\Delta = d_{XYZ}/(\chi_{xx}\cdot\chi_{yy}\cdot\chi_{zz}) \approx d_{XYZ}/\chi_0^3$. L'utilisation des formules (II-9), (VI-7) et (VI-8) conduit à :

$$\text{(VI-9)} \quad \Delta = V^2 \sum_{(s)} \sin^2\theta^{(s)} \cos\theta^{(s)} \sin\Phi^{(s)} \cos\Phi^{(s)}\ \eta_s\ \delta_s^* .$$

Dans cette expression, $\theta^{(s)}$ et $\Phi^{(s)}$ sont les angles polaires de la liaison (Fig. 2) et η_s est le *poids* de la liaison $n_s = (\alpha_s^*/\sum_{s'} \alpha_{s'}^*)^3$. La formule (VI-9) montre que *les liaisons qui ont les plus grandes polarisabilités linéaires ont une contribution prépondérante dans la valeur des susceptibilités non linéaires du cristal.*

Dans la théorie de Phillips, la charge de liaison est $q_L = -2\,e/\varepsilon$. Levine a cherché à corriger dans la limite du possible les effets des approximations qui ont permis d'exprimer δ^* sous la forme (VI-9) en considérant que la charge qui intervient dans les effets non linéaires est un paramètre ajustable. Levine a montré [58, 59] que dans le cas des composés III-V et II-IV, on peut décrire correctement les susceptibilités non linéaires en utilisant pour q_L l'expression suivante :

$$\text{(VI-10)} \qquad q_L^* = -\left(\frac{2}{\varepsilon} + 0{,}4\,(1 - f_i)\right) e .$$

VI.3. Discussion des résultats expérimentaux concernant les non-linéarités des halogénures de cuivre. Limites du modèle de Levine.

Afin de satisfaire les relations de Kleinman de manière absolue, et aussi de tenir compte de la dispersion des susceptibilités linéaires, il est préférable de raisonner sur les deltas de Miller Δ plutôt que sur les susceptibilités non linéaires elles-mêmes. Le modèle de l'oscillateur anharmonique montre que le delta de Miller est directement lié au potentiel anharmonique et il est indépendant des fréquences. En fait, les études expérimentales de Parson *et al.* [60] et de Wynne [61] montrent que les Δ présentent bien des dispersions, mais que celles-ci sont beaucoup moins

prononcées que celles des d. Dans la formulation Δ, les résultats de nos mesures décrites dans la deuxième partie s'expriment par :

λ	Δ_{14}(CuCl)	Δ_{14}(CuBr)	Δ_{14}(CuI)
1 μ	$2{,}9.10^{-6}$ ues	$2{,}7.10^{-6}$ ues	$2{,}5.10^{-6}$ ues
10 μ	$1{,}8.10^{-6}$ ues	$1{,}4.10^{-6}$ ues	$0{,}7.10^{-6}$ ues

La première remarque qu'amène l'examen de ces résultats concerne la valeur de Δ_{14}(CuI) dans l'infrarouge moyen. Celle-ci semble être très largement sous-estimée. De manière générale, la qualité des cristaux d'iodure cuivreux dont nous avons pu disposer était très médiocre. De plus, à cause de la taille réduite de ces cristaux, les deux échantillons utilisés dans nos expériences ont été découpés dans deux produits de croissance différente, ce qui peut expliquer la disparité des résultats entre 1 et 10 μ.

D'autre part, les valeurs des Δ dans le proche infrarouge sont sensiblement supérieures aux valeurs mesurées dans l'infrarouge moyen. Haveisen et Mahr [61] ont récemment étudié les dispersions des susceptibilités linéaires et non linéaires du chlorure cuivreux pour des longueurs d'onde du fondamental variant de manière continue entre 0,764 μ et 0,78 μ. Leurs mesures montrent l'existence d'une résonance électronique très marquée pour une énergie de l'harmonique correspondant au premier pic d'absorption excitonique à 3,2 eV ($\lambda_{ex} = 3\,880$ Å) avec une contribution non négligeable du second pic excitonique à 3,3 eV. Dans le domaine de fréquence étudié par Haveisen et Mahr, le delta de Miller varie de plusieurs ordres de grandeur. Dans nos expériences dans le proche infrarouge, la fréquence harmonique est très proche de celle du centre de la résonance ($\lambda_{ex}\lambda_{2\omega} \approx 0{,}8$). Il est très possible que l'influence de la résonance excitonique se fasse encore sentir sur la valeur du delta de Miller que nous avons mesurée. La même hypothèse peut également être retenue pour expliquer les valeurs élevées des deltas de Miller du bromure et de l'iodure cuivreux qui présentent aussi des pics excitoniques d'absorption à des longueurs d'onde de l'ordre de 0,4 μ.

Le modèle de Levine a été appliqué avec beaucoup de succès aux composés II-VI et III-V. Lorsque l'on applique ce modèle aux composés I-VII, il vient pour les halogénures cuivreux : Δ_{14}(CuCl) $= 2{,}8.10^{-6}$, Δ_{14}(CuBr) $= 3{,}7.10^{-6}$, Δ_{14}(CuI) $= 4{,}5.10^{-6}$. Si la valeur calculée pour le chlorure cuivreux correspond très bien à la valeur expérimentale dans le proche infrarouge, par contre, celles calculées pour le bromure et l'iodure sont très largement supérieures à celles mesurées. Une mesure très récente du signe du d_{14}(CuCl) par Miller *et al.* [63] vient infirmer plus encore l'application du modèle de Levine aux halogénures de cuivre. En effet, ces auteurs ont trouvé que d_{14}(CuCl) est négatif, contrairement à ce que prévoit la théorie. On peut trouver plusieurs explications aux difficultés rencontrées dans l'application du modèle de la charge de liaison aux halogénures de cuivre. Tout d'abord, on peut se demander quelle signification accorder à la charge de liaison pour ces cristaux. En effet, ces composés sont, par leur ionicité élevée à la limite de la zone de stabilité, des matériaux à coordination tétraédrique ; la charge réelle localisée sur la liaison est presque nulle. On voit mal, dans ces conditions, comment le déplacement de cette charge peut être responsable des propriétés diélectriques de ces composés. D'autre part, pour tenir compte des effets dus aux couches d du cuivre dans la théorie des effets linéaires, Phillips et Van Vechten ont attribué au métal noble une valence effective $Z = 2$. De ce fait, l'ionicité de ces composés est près de 15 % plus faible que si le cuivre avait sa valence normale, ce qui explique leur coordination tétraédrique différente de la coordination des autres composés I-VII qui cristallisent en majorité dans la structure du chlorure de sodium. Mais les couches d du cuivre sont localisées autour de cet atome. Cette localisation n'est pas dramatique en ce qui concerne les polarisabilités linéaires, car ces quantités dépendent uniquement de la partie symétrique des fonctions d'onde, et elles sont beaucoup plus sensibles au nombre de charges intéressées qu'à leur répartition spatiale. Par contre, la polarisabilité quadratique de la liaison est très sensible à la localisation des charges, car elle est fonction de la seule partie antisymétrique des fonctions d'onde. Le modèle ponctuel de Ducuing et Flytzanis [63] permet de suivre l'effet de la localisation sur les polarisabilités. Dans ce modèle, la répartition des charges est celle de la figure 3. La

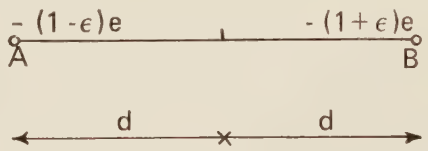


Fig. 3. — Répartition des charges.

polarisabilité linéaire de la liaison est donnée par la formule (IV-6) :

$$\alpha_{//} = (2a_0)^3 \frac{E_0^2}{W_{//}^2} = \frac{8}{a_0} < \tilde{z}^2 >^2 = \frac{32}{a_0}(1-\varepsilon^2)^2 d^4 .$$

On peut montrer [64] que :

$$\beta_{//} = \frac{24}{e a_0^2} < \tilde{z}^3 > < \tilde{z}^2 >^2,$$

soit dans ce modèle :

$$\beta_{//} = -\frac{384}{e a_0^2}\varepsilon(1-\varepsilon^2)^3 d^7 .$$

Si l'on représente la contribution des couches d par une charge ponctuelle $-qe$ placée sur l'atome A, ces formules se conservent à condition de remplacer ε par $\eta = (2\varepsilon - q)/(2+q)$. La polarisabilité linéaire est indépendante du signe η et dépend relativement peu de q, puisque η varie de ε à -1 lorsque q varie de 0 à $+\infty$. Par contre, $\beta_{//}$ a le même signe que η et dépend de manière cruciale des valeurs prises par q.

La seule manière d'aborder le calcul des susceptibilités non linéaires des halogénures cuivreux semble être d'utiliser la méthode des orbitales moléculaires de Flytzanis et Ducuing [13]. Nous ne chercherons pas ici à appliquer cette méthode. Nous nous bornerons à tirer les conclusions qualitatives suivantes : le modèle de Levine ne peut s'appliquer que dans le cas de configurations ne présentant pas de particularités très marquées. La localisation des couches d du métal noble est à l'origine d'une inversion de signe des susceptibilités non linéaires des halogénures de cuivre.

VI.4. Evaluation des valeurs des susceptibilités non linéaires des composés ternaires à structure chalcopyrite.

L'application au cas de la structure chalcopyrite de la formule (VI-9) conduit à l'expression suivante du delta de Miller :

$$\text{(VI-11)}\quad \Delta_{14}(ABC_2) = \frac{1}{6\sqrt{3}}\left(\frac{V}{16}\right)^2 \times \left(\left(\frac{\alpha^*_{AC}}{\alpha^*_{AC}+\alpha^*_{BC}}\right)\delta^*_{AC} + \left(\frac{\alpha^*_{BC}}{\alpha^*_{AC}+\alpha^*_{BC}}\right)^3 \delta^*_{BC}\right).$$

Dans cette formule, on a utilisé le fait qu'au deuxième ordre en τ et σ, le facteur angulaire de projection est $1/3\sqrt{3}$.

Dans le cas des composés de la famille II-IV-V_2 la théorie de Levine peut s'appliquer sans risque d'ennui. En effet, l'ionicité des liaisons est faible et aucun métal noble n'intervient dans la formule de ces composés. Ici encore, nos premiers calculs [52] ont été présentés bien avant la publication des premiers résultats expérimentaux, et en l'absence de tout renseignement sur la valeur à attribuer au paramètre ajustable q_L dans le cas des composés ternaires, nous avons préféré utiliser l'expression théorique de Phillips $q_L = -2e/\varepsilon$. Les résultats du calcul semblent légèrement surestimer les valeurs des susceptibilités non linéaires. L'utilisation de la formule (VI-10) : $q_1 = -\left(\frac{2}{\varepsilon} + 0{,}4\ (1 - f_i)\right)e$ conduit à des résultats en accord raisonnable avec les déterminations publiées à ce jour. Nous avons également utilisé cette formule pour prévoir les susceptibilités non linéaires des autres composés de la famille. Les résultats de nos calculs, ainsi que l'ensemble des renseignements concernant les propriétés diélectriques de ces matériaux sont rassemblés dans le tableau VI-I.

Tableau VI.I
Principales caractéristiques des composés de la famille II-IV-V_2

Composé	Domaine de transparence	$\tau = 2 - c/a$ $\sigma \approx \tau$ $\times 10^3$	$(n_e - n_0)$ exp	$(n_e - n_0)$ cal	n_{exp}	n_{cal}	Δ_{exp}	Δ_{cal}
$ZnSiP_2$	0,54 μ- 9 μ	67	0,07	0,09	3,1	3		$0{,}75.10^{-6}$
$ZnGeP_2$	0,56 μ-12 μ	29	0,04		3,1	3,1	$0{,}82.10^{-6}$	$0{,}65.10^{-6}$
$ZnSnP_2$	0,86 μ-13 μ			0	2,9	3,2		$-0{,}1.10^{-6}$
$ZnSiAs_2$	0,58 μ	57	0,026		3,3	3,4	$0{,}65.10^{-6}$	$1{,}2\ .10^{-6}$
$ZnGeAs_2$	1,5 μ-17 μ	34		0,01		3,5		$1{,}1\ .10^{-6}$
$ZnSnAs_2$	1,9 μ-18 μ			0		3,6		$0{,}4\ .10^{-6}$
$CdSiP_2$	0,56 μ- 9 μ	163		0,014		3,1		$0{,}5\ .10^{-6}$
$CdGeP_2$	0,72 μ-13 μ	123	0,01		3,2	3,2	$1{,}1\ .10^{-6}$	$0{,}5\ .10^{-6}$
$CdSnP_2$	1,1 μ-14 μ	48	0,03	0,01	3,1	3,1		$-0{,}05.10^{-6}$
$CdSiAs_2$	0,8 μ	150		0,10		3,5		$0{,}9\ .10^{-6}$
$CdGeAs_2$	2,3 μ-18 μ	112	0,09		3,5	3,5	$0{,}94.10^{-6}$	$0{,}98.10^{-6}$
$CdSnAs_2$	4,8 μ-20 μ	44	0,16	0,04	3,7	3,6		$0{,}5\ .10^{-6}$

La présence du métal noble dans les composés de la famille I-III-VI_2 est gênante. Mais l'ionicité des liaisons I-VI est assez modérée pour que la charge réelle de liaison ne soit pas nulle ($0{,}5 < f_i < 0{,}65$). D'autre part, la contribution de la liaison I-VI aux propriétés non linéaires n'est pas prépondérante ($0{,}12 < \eta_{I\text{-}VI}/\eta_{III\text{-}VI} < 1$). On peut utiliser le modèle de Levine afin d'évaluer la valeur des susceptibilités non linéaires de ces composés, tout en gardant en mémoire le fait que la contribution des couches d du métal noble n'est pas inclue dans la théorie et que celle-ci peut être très significatvie, surtout pour les sels de cuivre.

Dans le cas du thiogallate d'argent, les résultats expérimentaux sont en accord avec la valeur prévue par le modèles : $\Delta(\text{cal}) = 1{,}7.10^{-6}$ ues et $|\Delta(\text{exp})| = 1{,}2.10^{-6}$ ues. Mais les dernières mesures de Boyd *et al.* [49] montrent, comme prévu dans le cas des composés du cuivre, que le modèle donne des résultats trop élevés, ce qui semble indiquer que la contribution de la liaison CuS soit négative. La théorie prévoit que la susceptibilité totale de ces composés est positive. Une mesure du signe des susceptibilités non linéaires de ces composés apporterait un élément essentiel dans la compréhension de l'influence des couches d des métaux nobles sur les propriétés diélectriques des cristaux à structure tétraédrique.

L'ensemble des caractéristiques des composés de la famille I-III-VI_2 est rassemblé dans le tableau VI-II.

Dans cette dernière partie, nous avons analysé les principaux phénomènes physiques à l'origine des

Tableau VI.II

Principales caractéristiques des composés de la famille I-III-VI_2

Composé	Domaine de transparence	$\tau = 2\,c/a \times 10^3$	$\sigma = 4\,x - 1 \times 10^3$	$(n_e - n_0)_{exp}$	n_{exp}	n_{cal}	Δ_{exp} (10^{-6} ues)	Δ_{cal} (10^{-6} ues)
$CuAlS_2$	0,4 μ-10 μ	39	8	0,025	2,4	2,5		1,6
$CuAlSe_2$	0,6 μ-13 μ	55	4		2,6	2,8		2,3
$CuAlTe_2$	0,7 μ	25	0			3,3		3,3
$CuGaS_2$	0,55 μ-13 μ	42	0	— 0,007	2,6	2,5	0,55	1,7
$CuGaSe_2$	0,8 μ	40	0			2,8		2,5
$CuGaTe_2$	1,8 μ	13	0			3,3		3,6
$CuInS_2$	1 μ	— 5	— 20	— 0,01		2,6	0,46	1,3
$CuInSe_2$	1,3 μ	— 1	— 15			2,9		2,0
$CuInTe_2$	1,3 μ	— 6	— 9			3,4		3,1
$AgAlS_2$	0,4 μ	198	20			2,5		1,4
$AgAlSe_2$	0,6 μ	195	8			2,8		2,1
$AgAlTe_2$		122	4			3,3		3,1
$AgGaS_2$	0,5 μ-13 μ	214	12	— 0,053	2,4	2,4	1,2	1,7
$AgGaSe_2$	0,7 μ-18 μ	177	8	— 0,034		2,8		2,4
$AgGaTe_2$	1,2 μ-25 μ	103	4			3,3		3,4
$AgInS_2$	0,7 μ-14 μ	80	0			2,5		1,4
$AgInSe_2$	0,8 μ	84	0			2,8		2,2
$AgInTe_2$	1,3 μ	38	0			3,3		3,1

caractéristiques diélectriques des composés à structure tétraédrique. Cette analyse nous a permis d'étendre les théories des propriétés diélectriques des composés binaires à toutes les familles de matériaux à structure tétraédrique non lacunaire. Nous avons appliqué ces extensions au cas des composés à structure chalcopyrite afin de prévoir, dans la limite du possible, leurs caractéristiques en vue d'application en optique non linéaire.

CONCLUSION

Nous avons développé une méthode d'analyse des expériences de génération de second harmonique dans les cristaux non linéaires permettant l'exploitation rapide et correcte des résultats expérimentaux. Les deux types d'expériences : rotation d'une lame à faces parallèles dans le faisceau laser et translation d'un prisme à travers celui-ci, apparaissent comme complémentaires. La technique des franges de Maker est plus adaptée aux courtes longueurs de cohérence et aux indices relativement faibles, alors que la méthode du prisme convient aux grandes longueurs de cohérence et aux indices élevés.

Nous avons utilisé ces deux méthodes de mesure dans nos travaux expérimentaux ; ceux-ci concernent d'une part les halogénures de cuivre et d'autre part le thiogallate d'argent.

Les susceptibilités non linéaires et les longueurs de cohérence des trois halogénures de cuivre : CuBr, CuCl et CuI, ont été mesurées dans le proche infrarouge et dans l'infrarouge moyen. Dans ce dernier domaine de fréquences, les longueurs de cohérence sont très élevées. Dans le cas de l'iodure cuivreux, qui est le moins dispersif, elles atteignent le demi-millimètre. Des dispersions aussi faibles peuvent être compensées par une biréfringence induite par effet photo-élastique avec des contraintes de valeurs raisonnables. Les valeurs des susceptibilités du deuxième ordre sont comparables à celles des autres composés binaires. Mais les contributions des couches d du métal noble sont loin d'avoir un effet négligeable et ne peuvent être encore décrites de manière adéquate par les théories existantes.

L'étude expérimentale du thiogallate d'argent nous a permis de présenter pour la première fois en optique non linéaire les caractéristiques très intéressantes des composés ternaires à structure chalcopyrite. Ce cristal a été examiné dans le proche infrarouge et dans l'infrarouge moyen. Sa résistance aux dommages optiques a été déterminée. Les mesures d'indice de réfraction montrent que l'accord de phase peut être réalisé dans ce matériau pour des longueurs d'onde du fondamental variant de 2 μ à 12 μ. Nous avons effectivement réalisé l'accord de phase pour la génération d'harmonique 10 μ → 5 μ. C'est la première fois que cet effet a été observé sur un composé ternaire de cette famille. Les valeurs élevées des susceptibilités non linéaires du thiogallate d'argent, qinsi que le fait de sa biréfringence soit juste suffisante à compenser la dispersion, en font un matériau de choix dans la réalisation de dispositifs paramétriques dans le proche infrarouge. En dehors de l'intérêt indéniable que lui confèrent ses caractéristiques propres, l'importance du thiogallate réside dans le fait qu'il est le premier représentant d'une très vaste famille de cristaux.

Afin de prévoir dans la mesure du possible les caractéristiques diélectriques des matériaux ternaires à structure chalcopyrite, nous avons cherché à étendre la théorie de Phillips et les modèles qui en découlent. Pour cela, nous avons développé un nouveau formalisme de la décomposition d'un cristal en liaisons, qui rattache de manière simple les composantes sphériques

des tenseurs de susceptibilité aux composantes de même rang des tenseurs de polarisabilité. A l'aide de ce formalisme, nous avons généralisé la théorie spectroscopique des constantes diélectriques à tous les cristaux ayant une structure tétraédrique non lacunaire. Cela nous a également permis de décrire la biréfringence des matériaux ternaires et, dans le cas des composés II-IV-V_2, de la calculer. A l'aide d'une extension du modèle de Levine, nous avons évalué les valeurs des susceptibilités non linéaires des corps de cette famille. La comparaison de la théorie et de l'expérience est excellente à la fois en ce qui concerne les propriétés linéaires et les propriétés non linéaires. Ces calculs ont été appliqués à une trentaire de composés, ceci afin de juger *a priori* de leur intérêt en optique non linéaire et d'orienter en conséquence les efforts de recherche de cristallogénèse.

Manuscrit reçu le 5 *juin* 1972.

Ce travail a fait l'objet d'une thèse de doctorat d'Etat présentée devant la Faculté des sciences de Paris, le 18 mars 1972.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Armstrong (J. A.), Bloembergen (N.), Ducuing (J.), Pershan (P. S.). Interactions between light waves in non linear dielectric (Interactions des ondes lumineuses dans un diélectrique non linéaire). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1962), **127,** pp. 1918-1939.

[2] Butcher (P. N.), Mc Lean (J. P.). The non-linear constitutive relation in solids at optical frequencies (La relation constitutive non linéaire dans les solides aux fréquences optiques). *Proc. phys. Soc.* G. B. (1963), **81,** pp. 219-232.

[3] Kelley (P. L.). Non linear effects in solids (Effets non linéaires dans les solides). *J. Phys. Chem. sol.*, G. B. (1963), **24,** n° 5, pp. 607-616.

[4] Cheng (H.), Miller (P. B.). Non linear optical theory in solids (Théorie optique non linéaire dans les solides). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1964), **134 A,** pp. 683-684.

[5] Bloembergen (N.). Non linear optics (Optique non linéaire). *Benjamin* New York (1965).

[6] Ward (J. F.). Calculation of non linear optical susceptibilities using diagrammatic perturbation theory (Calcul des susceptibilités optiques non linéaires basé sur un développement de perturbation en diagrammes). *Rev. Mod. Phys.*, U. S. A. (1965), **37,** n° 1, pp. 1-18.

[7] Ducuing (J.), Flytzanis (C.). Second order optical processes in solids (Processus optique de second ordre dans les solides), *in* Optical properties of solids (Propriétés optiques des solides). *F. Abeles*, North Holland Cod (1970).

[8] Lippman (B. A.), Schwinger (J.). Variationel principles for scattering process I (Principes variationels pour un processus de diffusion). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1950), **79,** n° 3, pp. 463-480.

[9] Goeppert-Mayer (M.). Uber Elementerakte mit zwei Quantensprüngen (Phénomènes élémentaires à deux sauts de quantum). *Ann. Physik.*, Dtsch. (1931), **9,** pp. 273-294.

[10] Fiutak (T.). The multipol expansion in quantum theory (Expansion multipôle dans la théorie des quantums), *Canadian J. Phys* (1968), **41,** pp. 12-20.

[11] Condon (E. U.). Theories of optical rotatory power (Théories du pouvoir rotatoire optique). *Rev. Mod. Phys.*, U. S. A. (1937), **9,** pp. 432-457.

[12] Satten (R. A.). Effect of atomic quadrupole moment upon the index of refraction (Effet du moment quadrupôle atomique sur l'indice de réfraction). *J. Chem. Phys.* (1956), **26,** n° 4, pp. 766-772.

[13] Flytzanis (C.), Ducuing (J.). Second-order optical susceptibilités, of III-V semiconductors (Susceptibilités optiques du second ordre des semi-conducteurs de la famille III-V). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1969), **178,** n° 3, pp. 1218-1228.

[14] Phillips (J. C.). A posteriory theory of covalent bonding (Théorie a posteriori d'une liaison covalente). *Phys. Rev. Letters*, U. S. A. (1967), **19,** n° 8, pp. 415-417.

[15] Phillips (J. C.). Dielectric definition of electronegativity (Définition diélectrique de l'électro-négativité). *Phys. Rev. Letters*, U. S. A. (1968), **20,** n° 11, pp. 550-553.

[16] Phillips (J. C.), Van Vechten (J. A.). Dielectric classification of crystal structures ionization potentials and band structures (Classification diélectrique des structures cristallines, potentiels d'ionisation et structure de bandes). *Phys. Rev. Letters*, U. S. A. (1969) **22,** n° 14, pp. 705-708.

[17] Jeggo (C.), Boyd (G. D.). Non linear polarizability of the niobium-oxygen bond (Polarisabilité optique non linéaire dans la liaison nobium oxygène). *J. appl. Phys.*, U. S. A. (1970), **41,** n° 6, pp. 2741-2743.

[18] Miller (R. C.). Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals (Génération de second harmonique optique dans les cristaux piézoélectriques). *Appl. Phys. Letters*, U. S. A. (1964), **5,** n° 1, pp. 17-18.

[19] Jerphagnon (J.). Invariants of the third rank cartesien tensor : optical non linear susceptibilities (Invariants du tenseur cartésien d'ordre trois : susceptibilités optiques non linéaires). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1970), **2 B,** pp. 1091-1098.

[20] Schouten (J. A.). Tensor analysis for physicist (Analyse des tenseurs pour les physiciens). *Clarendon Press*, Oxford (1964).

[21] Coupe (J. A. R.), Snider (R. F.), McCourt (F. R.). Irreducible cartesien tensor I (Tenseur cartésien irréductible, I). *J. Chem. Phys.*, U. S. A, (1965), **43,** n° 7, pp. 2269-2275.

[22] Coope (J. A. R.), Snider (R. F.). Irréductible cartesien tensor II, general formulation (Tenseur cartésien irréductible II, formule générale). *J. Math. Phys.*, U. S. A. (1970), **11,** n° 3, pp. 1003-1017.

[23] Coope (J. A. R.). Irreductible cartesien tensor III, Clelsh Gordon reduction (Tenseur cartésien irréductible III, réduction de Clelsh Gordon). *J. Math. Phys.*, U. S. A, (1970), **11,** n° 3, pp. 1591-1612.

[24] Kleinman (D. A.). Non linear dielectric polarization in optical media (Polarisation diélectrique non linéaire dans les milieux optiques). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1962), **126,**, pp. 1977-1979.

[25] Miller (R. C.). Mechanism of second harmonic generation of optical maser beams in quartz (Mécanisme de la génération de second harmonique des rayons maser optiques dans le quartz). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1963), **131,** n° 1, pp. 95-97.

[26] Miller (R. C.). Optical second harmonic generation in piezoelectric crystals (Génération de second harmonique optique dans les cristaux piézoélectriques). *Appl. Phys. Letters*, U. S. A. (1964), **5,** n° 1, pp. 17-18.

[27] Okada (M.), Ieri (S.). Kleinman's symmetry relations in non linear optical coefficient of $LiIo_3$ (Relations de symétrie de Kleinman dans le coefficient optique non linéaire de $LiIo_3$). *Phys. Letters*, Netherl. (1971), **34 A,** n° 1, pp. 63-64.

[28] Iegiejwicz (J.). The crystal structure of tellurium dioxyde, a redetermination by neutrodiffraction (La structure cristalline du dioxyde de tellure, une redétermination par neutrodiffraction). *Z. Krist.*, Dtsch. (1961), **116,** pp. 345-353.

[29] Liebertz (J.). Einkristallzüchtung Von Paratellurit (TeO^2) (Croissance monocristalline de la paratellurite TeO^2). *Kristall* und *Tecknik.*, Dtsch. (1964), **4,** p. 221.

[30] Arlt (G.), Schweppe (H.). Paratellurite a new piezoelectric material (Paratellurite, nouveau matériau piézoélectrique). *Sol. Stat. Comm.*, G. B. (1968), **6,** pp. 783-784.

[31] Chemla (D. S.), Jerphagnon (J.). Optical second-harmonic generation in Paratellurite and Kleinman's symmetry relations (Génération de second harmonique optique dans la paratellurite et relations de symétrie de Kleinman). *Appl. Phys. Letters,* U. S. A., (mars 1972), **20,** n° 6, pp. 222-223.

[32] Jerphagnon (J.), Kurtz (S. K.). Optical non linear susceptibilités : accurate relative values for quartz, ammonium dihydrogen phosphate et potassium dihydrogen phosphate (Susceptibilités optiques non linéaires, valeurs relatives exactes pour le quartz, les phosphates diacides d'ammonium et de potassium). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1970), **1 B,** n° 4, pp. 1739-1744.

[33] Kurtz (S. K.), Bechman (R.). Non linear dielectric susceptibilités of crystals (Susceptibilités diélectriques non linéaires des cristaux). *Landolt-Börnstein,* group. 3, vol. 2, Berlin (1969).

[34] Phillips (J. C.). Covalent bond in crystals : I. Elements of a structural theory (Liaison covalente dans les cristaux : I. éléments d'une théorie des structures). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1968), **166,** n° 3, pp. 832-838.

[35] Phillips (J. C.). Covalent bond in crystals : II. Partially ionic binding (Liaison covalente dans les cristaux : II. Liaison ionique partielle). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1968), **168,** n° 3, pp. 905-911.

[36] Phillips (J. C.). Covalent bond in crystals : III. Anisotropy and quadrupole moments (Liaison covalente dans les cristaux : III. Anisotropie et moments quadrupôle). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1968), **168,** n° 3, pp. 912-921.

[37] Phillips (J. C.). Dielectric theory of cohesive energies of tetrahedrally coordinated crystals (Théorie diélectrique des énergies de cohésion des cristaux à coordination tétraédrique). *Phys. Rev. Letters,* U. S. A. (1969), **22,** n° 3, pp. 665-667.

[38] Van Vechien (J. A.). Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems : I. Electronic dielectric constant (Théorie diélectrique quantique de l'électronégativité dans les systèmes covalents : I. constante diélectrique électronique). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1969), **182,** n° 8, pp. 891-905.

[39] Van Vechien (J. A.). Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems : II. Ionization potentials and interband transition energies (Théorie diélectrique quantique de l'électronégativité dans les systèmes covalents : II. potentiels d'ionisation et énergies de transition interbandes). *Phys. Rev.*, U. S. A., (1969), **187,** n° 3, pp. 1007-1020.

[40] Nozieres (D.), Pines (D.). Election interaction in solids, collective approach to dielectric constant (Interaction des électrons dans les solides, approche collective pour la constante diélectrique). *Phys. Rev.*, U. S. A., (1958), **109,** n° 3, pp. 762-777.

[41] Penn (D. R.). Wave-number dependent dielectric function of semiconductors (Fonction diélectrique dépendant du nombre d'ondes des semiconducteurs). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1962), **128,** n° 5, pp. 2093-2097.

[42] Cohen (M. L.), Bergstresser (T. K.). Band structures et pseudopotential forme factors for fourteen semiconducteurs of the diamond and zinc-blende structures (Structures de bande et facteurs de forme pseudopotentielle pour quatorze semiconducteurs de structure semblable à celles du diamant et de la blende). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1966), **141,** n° 2, pp. 789-796.

[43] Van Vechten (J. A.) Phillips (J. C.). New set of tetrahedral covalent radii (Nouvel ensemble de rayons covalents tétraédraux). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1970), **B 2,** n° 6, p. 2160-2167.

[44] Kramer (H. A.), Heisenberg (W.). Ueber die Strenung von Strahlung durch Atome (La diffusion du rayonnement par les atomes). *Z. Physik,* Dtsch. (avril 1925), **31,** pp. 681-708.

[45] Vinti (J. P.). A relation between the electric and diamagnetic susceptibilités of monoatomic gases (Une relation entre les susceptibilités électriques et diamagnétique des gaz monoatomiques). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1932), **41,** pp. 813-817.

[46] Walter (J. P.), Cohen (M. L.). Electronic charge densities in semiconductors (Densités de charge électronique dans les semiconducteurs). *Phys. Rev. Letters,* U. S. A. (1971), **26,** n° 1, pp. 17-19.

[47] Boyd (G. D.), Buehler (E.), Storz (F. G.). Linear and non linear optical properties of $ZnGeP_2$ and CdSe (Propriétés optiques linéaires et non linéaires de $ZnGeP_2$ et CdSe). *Appl. Phys. Letters,* U. S. A. (1971), **18,** n° 7, pp. 301-304.

[48] Shay (J. L.), Buehler (E.). Optical anisotropy of $CdSnP_2$ near the fundamental absorption edge (Anisotropie optique de $CdSnP_2$ près du bord d'absorption fondamental). *Phys. Rev. Letters,* U. S. A. (1971), **96,** n° 9, pp. 506-509.

[49] Boyd (G. D.), Kasper (H.), Mc Fee (J. H.). Linear and non linear optical properties of $AgGaS_2$, $CuCaS_2$ and $CuINS_2$ and theory of the wedge technique for measurement of non linear coefficients (Propriétés optiques linéaires et non linéaires de $AgGaS_2$, $CuCaS_2$ et $CuInS_2$ et théorie de la technique du prisme pour la mesure des coefficients non linéaires). *I.E.E.E.*, U. S. A. (1971), **QE7,** n° 12, pp. 563-573.

[50] Byer (R. L.), Kildal (H.), Feigelson (R. S.). $CdGeAs_2$ a new non linear crystal phasematchable at 10,6 μm^* ($CdGeAs_2$ un nouveau cristal non linéaire permettant l'accord de phase à 10,6 μm^*). *Appl. Phys. Letters* (1971), **19,** n° 7, pp. 237-240.

[51] Boyd (G. D.), Buehler (E.), Storz (F. G.), Weinick (J. H.). Linear and non linear optical properties of ternary $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$ chalcopyrite semiconductor (Propriétés optiques linéaires et non linéaires des semiconducteurs ternaires $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$ genre chalcopyrite). *I.E.E.E.*, U. S. A. (1972), **GE 8,** n° 4, pp. 419-426.

[52] Chemla (D. S.). Dielectric theory of tetrahedral solids — application to ternary compounds with chalcopyrite structures (Théorie diélectrique des solides tétraédraux — application aux composés ternaires de structure chalcopyrite). *Phys. Rev. Letters,* U. S. A. (1971), **26,** n° 23, pp. 1441-1444-

[53] Abrahams (J. C.), Bernstein (J. L.). Crystal struc. ture of luminescent $ZnSiP_2$(E) (Structure cristalline de $ZnSiP_2$(E) luminescent). *J. chem. Phys.*, U. S. A. (1970), **52,** n° 11, pp. 5607-5613.

[54] Abrahams (J. C.), Bernstein (J. L.). Luminescent piezoelectric $CdSiP_2$, normal probability plot analysis, crystal structure, and generalized structure at $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$ family (E/T) ($CdSiP_2$ piezoélectrique et luminescent, analyse par graphiques de probabilité normale, structure cristalline et structure généralisée de la famille $A^{II}B^{IV}C^{V}_2$ (E/T)). *J. chem. Phys.*, U. S. A. (1971), **55,** n° 2, pp. 769-803.

[55] Jha (S. S.), Bloembergen (N.). Non linear optical susceptibilities in group IV and III-V semiconductors (Susceptibilités optiques non linéaires des semi-

conducteurs des groupes IV et III-V). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1968), **171,** n° 3, pp. 891-898.

[56] Levine (B. F.). Electrodynamical bond-charge calculation of non linear optical susceptibilities (Calcul par charge de liaison électrodynamique des susceptibilités optiques non linéaires). *Phys. Rev. Letters*, U. S. A. (1969), **22,** n° 15, pp. 787-790.

[57] Levine (B. F.). New contribution to the non linear optical susceptibility arising from unequal atomic radii (Nouvelle contribution à la susceptibilité optique non linéaire due aux rayons atomiques inégaux). *Phys. Rev. Letters*, U. S. A. (1970), **25,** n° 7, pp. 440-443.

[58] Kleinman (D. A.). Non linear optical susceptibilities of covalent crystals (Susceptibilités optiques non linéaires des cristaux covalents). *Phys. Rev.*, U. S. A. (1970), **B 2,** n° 8, pp. 3139-3142.

[59] Parson (F. G.), Chang (R. K.). Measurement of the non linear susceptibility dispersion by dye lasers (Mesure de la dispersion due à la susceptibilité non linéaire par des lasers à colorant). *Optics. Comm.*, U. S. A. (1971), **3,** n° 3, pp. 173-176.

[60] Wynne (J. J.). Dispersion of the lowest-order optical non linarity in InSb (Dispersion de la non-linéarité optique d'ordre le plus bas dans InSb). *Phys. Rev. Letters*, U. S. A. (1971), **27,** n° 1, pp. 17-20.

[61] Haversen (D. A.), Mahr (H.). Non linear electronic dispersion in CuCl (Dispersion électronique non linéaire dans CuCl). *Phys. Rev. Letters*, U. S. A. (1971), **26,** n° 14, pp. 838-840.

[62] Miller (R. C.), Abrahams (J. C.), Barns (R. L.), Bernstein (J. L.), Nordland (W. A.), Turner (E. H.). Absolute signs of the second harmonic generation electro-optic and piezoelectric coefficient of CuCl and ZnS (Signes absolus du coefficient de génération de second harmonique de piézoélectricité et électro-optique de CuCl et ZnS). *Sol. Stat. Comm.*, G. B. (1971), **9,** n° 17, pp. 1463-1465.

[63] Ducuing (J.), Flytzanis (C.). Optique non linéaire. Calcul de la susceptibilité optique du second ordre des composés III-V. Relation entre le coefficient de Miller et le moment dipolaire de la liaison *C. R. Acad. Sci.*, Fr. (1968), **266 B,** pp. 808-810.

Imprimerie Jacques et Demontrond, 26, rue Ernest-Renan - Besançon

Académie de Paris

UNIVERSITÉ DE PARIS (VI^e)
11, quai Saint-Bernard, Paris (V^e)

SERVICE DE LA SCOLARITÉ
Bureau des Enseignements du 3^e Cycle

Tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : DOCTORAT ÈS SCIENCES

THÈSE DE : PHYSIQUES

NOM : Monsieur CHEMLA

Prénoms : DANIEL

né le 21 juillet 1940 à TUNIS Département : TUNISIE

THÈSE : *Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des cristaux à structure tétraédrique*

Vu et Approuvé
PARIS, le 10 avril 1972

Le Président
de l'Université de PARIS VI

Signé : M. HERPIN.